



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 262 444 A5

4(51) C 10 G 47/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 G / 307 656 7	(22)	05.10.87	(44)	30.11.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Gruia, Adrian J., US

(73) UOP INC., Des Plaines, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zum katalytischen Hydrocracken

(55) Hydrocrackverfahren, Katalysator, Aromaten, Vakuum-Fraktionierung, Vakuumgasöl, Slop-Wax-Seitenstrom, Nebenprodukte

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Hydrocracken. Die nachteiligen Auswirkungen mehrkerniger aromatischer Nebenprodukte (MKA) werden in einem katalytischen Hydrocrack-Prozeß gemindert durch (a) Einleiten eines reduzierten Rohöles in eine Vakuum-Fraktionierungszone zwecks Erzeugung eines Vakuumgasöl-Stromes mit einer Neigung zur Bildung nachteiliger MKA-Verbindungen in einer Hydrocrackzone sowie eines Slop-Wax-Seitenstromes und eines Vakuum-Bodenkörpers; (b) Kontaktieren des Vakuumgasöl-Stromes in einer Hydrocrackzone mit zugesetztem Wasserstoff und einem metallverstärkten Hydrocrack-Katalysator bei erhöhter Temperatur und hinreichendem Druck, um eine wesentliche Umwandlung in niedriger siedende Produkte zu erzielen und Spuren Mengen von MKA zu bilden; (c) teilweises Kondensieren des Kohlenwasserstoff-Abstromes aus der Hydrocrackzone sowie Separieren desselben in einen niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Produktstrom und einen Strom, welcher unkonvertierte und oberhalb von etwa 343 °C siedende Kohlenwasserstoffe sowie Spuren Mengen von MKA-Verbindung enthält; und (d) Einleiten zumindest eines Teiles des die unkonvertierten Kohlenwasserstoffe und MKA-Verbindungen enthaltenden Stromes in die Vakuum-Fraktionierungszone und dadurch Rückführen eines beträchtlichen Teiles der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in den Slop-Wax-Seitenstrom, wodurch die Einleitung der nachteiligen MKA-Verbindungen in die Hydrocrackzone signifikant gemindert wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum katalytischen Hydrocracken, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich zusammensetzt aus:
 - (a) dem Einleiten eines reduzierten Rohöles in eine Vakuum-Fraktionierungszone zwecks Erzeugung eines Vakuumgasölstromes mit Verbindungen mit einer Neigung zur Bildung schädlicher mehrkerniger aromatischer Verbindungen in einer Hydrocrackzone, eines Slop-Wax-Seitenstromes und eines Vakuum-Bodenkörpers;
 - (b) dem Kontaktieren des genannten Vakuumgasölstromes in einer Hydrocrackzone mit zugesetztem Wasserstoff und einem metallverstärkten Hydrocrack-Katalysator bei erhöhter Temperatur und hinreichendem Druck, um eine wesentliche Umwandlung zu niedriger siedenden Produkten zu erzielen sowie um Spuren Mengen von mehrkernigen aromatischen Verbindungen zu bilden;
 - (c) dem teilweisen Kondensieren des Kohlenwasserstoff-Abstromes aus der genannten Hydrocrackzone und dem Separieren desselben in einen niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Produktstrom und einen Strom, welcher unkonvertierte und oberhalb von etwa 343°C siedende Kohlenwasserstoffe sowie die mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält; und
 - (d) dem Einleiten zumindest eines Teiles des genannten, unkonvertierten Kohlenwasserstoffe und mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthaltenden Stromes in die genannte Vakuum-Fraktionierungszone und dadurch dem Rückführen eines beträchtlichen Teiles der genannten mehrkernigen aromatischen Verbindungen in den genannten Slop-Wax-Seitenstrom, wodurch die Einleitung der genannten nachteiligen mehrkernigen aromatischen Verbindungen in die Hydrocrackzone signifikant gemindert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannte Hydrocrackzone bei einem Druck von etwa 3448 bis etwa 20685 kPa und einer Temperatur von etwa 232°C bis zu etwa 454°C gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte metallverstärkte Hydrocrack-Katalysator synthetischen Faujasit, Nickel und Wolfram umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte Slop-Wax-Seitenstrom mehr als etwa 50% der in die genannte Fraktionierungszone eingeleiteten mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der genannte Vakuum-Bodenkörper einer Lösungsmittel-Entasphaltierung unterzogen wird, um einen entasphaltierten Ölstrom zu erzeugen, der anschließend dem Hydrocrack-Schritt (b) zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannte Lösungsmittel-Entasphaltierung unter Bedingungen durchgeführt wird, welche eine Temperatur von etwa 10 bis etwa 315°C, einen Druck von etwa 689 bis etwa 6895 kPa und ein Lösungsmittel: Eintragmasse-Volumenverhältnis von etwa 2:1 bis zu etwa 10:1 einschließen.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die genannte Lösungsmittel-Entasphaltierung mit einem Lösungsmittel vorgenommen wird, welches unter Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Isopentan, Neopentan, Hexan, Isohexan, Heptan, deren mono-olefinischen Gegenständen und deren Gemischen ausgewählt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das technische Gebiet des hydrierenden Spaltens einer kohlenwasserstoffhaltigen Eintragmasse mit der Neigung zur Bildung mehrkerniger aromatischer (MKA) Verbindungen ohne übermäßiges Verschmutzen der Verarbeitungseinheit.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Im U.S.-Patent Nr. 4447315 wird eine Methode des hydrierenden Spaltens einer Kohlenwasserstoff-Eintragmasse mit Neigung zur Bildung mehrkerniger aromatischer Verbindungen offengelegt, wobei sich diese Methode zusammensetzt aus dem Kontaktieren des Kohlenwasserstoff-Eintrags mit einem kristallinen Zeolith-Hydrocrack-Katalysator, dem Kontaktieren

zumindest eines Teiles des mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthaltenden resultierenden unkonvertierten Kohlenwasserstoff-Öles mit einem die mehrkernigen aromatischen Verbindungen selektiv zurückhaltenden Adsorptionsmittel sowie dem Zurückführen von unkonvertiertem Kohlenwasserstofföl mit einer verringerten Konzentration an mehrkernigen aromatischen Verbindungen zur Hydrocrackzone.

Im U.S.-Patent Nr. 3619407 wird ein Verfahren zur Verhinderung des Verschmutzens der Ausrüstung in einer Hydrocrack-Prozeßeinheit beansprucht, welches sich zusammensetzt aus dem teilweisen Abkühlen des Abstromes aus der Hydrocrackzone zwecks Erzielung der Kondensation eines kleineren Anteiles der normalerweise darin befindlichen flüssigen Kohlenwasserstoffe, der dadurch hervorgerufenen Bildung eines an mehrkernigen Aromaten reichen partiellen Kondensats sowie dem Abführen eines Abstromes des partiellen Kondensats. Weiterhin vermerkt der Stand der Technik, daß das darin weiter oben erwähnte Verschmutzungsproblem auch dadurch gelöst werden kann, daß das Rückführungsöl (der schwere Anteil des Abstromes aus der Hydrocrackzone) oder ein wesentlicher Anteil desselben einer atmosphärischen Destillation oder einer Vakuumdestillation unterzogen wird, um eine mehrkernige aromatische Verbindungen enthaltende schwere Bodenfraktion daraus abzutrennen. Im U.S.-Patent Nr. 3619407 geben die Patentinhaber an, daß ein kleiner Ablaufstrom eines an mehrkernigen aromatischen Verbindungen reichen partiellen Kondensats des Reaktor-Abflusses des Verschmutzungs- oder Präzipitationsproblem minimieren oder eliminieren wird. Der Ablaufstrom enthält jedoch unkonvertiertes Beschickungsmaterial, und wenn dieser Strom verworfen wird, so geht ein Teil des potentiellen Rückgewinnungsstromes verloren, und die nachfolgende Rückgewinnung wertvoller niedriger siedender Kohlenwasserstoffe, die vom Ablaufstrom abgeleitet werden könnten, ist verwirkt.

Wie bereits vermerkt, geht aus den Beschreibungen des bisherigen Standes der Technik hervor, daß die mehrkernigen aromatischen Verbindungen durch Fraktionierung wirksam aus dem unkonvertierten Kohlenwasserstoff-Abstrom aus der Hydrocrackzone entfernt werden könnten, um eine die mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthaltende schwere Bodenfraktion zu erzeugen. Diese Methode der Beseitigung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen schließt jedoch effektiv aus, daß die schwere Bodenfraktion zur Erzeugung von zusätzlichem Beschickungsmaterial für die Hydrocrackzone wiederverwendet wird.

Das U.S.-Patent Nr. 4447315 lehrt die Beseitigung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen aus dem unkonvertierten Kohlenwasserstoff-Abstrom vor der Rückführung des unkonvertierten Kohlenwasserstoffes zur Hydrocrackzone, ohne jedoch das erfindungsgemäße Verfahren nahezulegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines verbesserten Verfahrens zum katalytischen Hydrocracken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Hydrocrack-Verfahren, das das Zusetzen des Katalysators und der in der Hydrocrack-Einheit eingesetzten Ausrüstung mit mehrkernigen aromatischen Verbindungen minimiert, zu dem es kommen kann, wenn unkontrollierte Ausfällungen auf den Ausrüstungs-Oberflächen und dabei speziell in der Kühlausrüstung auftreten und die Poren des Katalysators verschmutzen. Erreicht wird dies dadurch, daß von der Hydrocrackzone zurückgeführter und Spuren Mengen an mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthaltender unkonvertierter Kohlenwasserstoff einer Vakuumfraktionierung unterzogen wird, wodurch ein beträchtlicher Anteil der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in einem Slop-Wax-Seitenstrom zurückgeführt wird, was wiederum die Einleitung der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in die genannte Hydrocrackzone wesentlich minimiert, wenn diese zurückgewonnene Kohlenwasserstoffe dieser Zone wieder zugeführt werden.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum katalytischen Hydrocracken, welches sich zusammensetzt aus (a) dem Einleiten eines reduzierten Rohöles in eine Vakuum-Fraktionierungszone zwecks Erzeugung eines Vakuumgasöl-Stromes mit Verbindungen mit einer Neigung zur Bildung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen in einer Hydrocrackzone sowie eines Slop-Wax-Seitenstromes; (b) dem Kontaktieren des Vakuumgasöl-Stromes in einer Hydrocrackzone mit zugesetztem Wasserstoff und einem metallverstärkten Hydrocrack-Katalysator bei erhöhter Temperatur und hinreichendem Druck, um eine wesentliche Umwandlung in niedriger siedende Produkte zu erzielen; (c) dem teilweisen Kondensieren des Kohlenwasserstoff-Abstromes aus der Hydrocrackzone und dem Separieren desselben in einen niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Produktstrom und einen Strom, welcher unkonvertierte und oberhalb von etwa 343°C siedende Kohlenwasserstoffe sowie Spuren Mengen von mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält; und (d) dem Einleiten zumindest eines Teiles des unkonvertierten Kohlenwasserstoffe und mehrkernige Verbindungen enthaltenden Stromes in die Vakuum-Fraktionierungszone und dadurch dem Rückführen eines beträchtlichen Teiles der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in den Slop-Wax-Seitenstrom, wodurch die Einleitung der schädlichen mehrkernigen aromatischen Verbindungen in die Hydrocrackzone signifikant gemindert wird.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum katalytischen Hydrocracken, welches sich zusammensetzt aus (a) dem Einleiten eines reduzierten Rohöles in eine Fraktionierungszone zwecks Erzeugung eines Vakuumgasöl-Stromes mit Verbindungen mit einer Neigung zur Bildung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen in einer Hydrocrackzone, eines Slop-Wax-Seitenstromes und eines Vakuumdestillationssäulen-Bodenproduktes; (b) der Lösungsmittel-Deasphaltierung des Vakuumdestillationssäulen-Bodenproduktes zwecks Erzeugung eines für das Hydrocracken geeigneten entasphaltierten Ölstromes; (c) dem Kontaktieren des Vakuumgasöl-Stromes und des entasphaltierten Ölstromes in einer Hydrocrackzone mit zugesetztem Wasserstoff und einem metallverstärkten Hydrocrack-Katalysator bei erhöhter Temperatur und hinreichendem Druck, um eine wesentliche Umwandlung in niedriger siedende Produkte zu erzielen; (d) dem teilweisen Kondensieren des Kohlenwasserstoff-Abstromes aus der Hydrocrackzone und dem Separieren desselben in einen niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Produktstrom und einen Strom, welcher unkonvertierte und oberhalb von etwa 343°C siedende Kohlenwasserstoffe sowie Spuren Mengen von mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält; und (e) dem Einleiten zumindest eines Teiles des unkonvertierten Kohlenwasserstoffe und mehrkernige aromatische Verbindungen enthaltenden Stromes in die Vakuum-Fraktionierungszone und dadurch dem Rückführen eines beträchtlichen Teiles der mehrkernigen

aromatischen Verbindungen in den Slop-Wax-Seitenstrom, wodurch die Einleitung der schädlichen mehrkernigen aromatischen Verbindungen in die Hydrocrackzone signifikant gemindert wird.

Andere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen weitere Details wie etwa die Arten von Eintragmassen, Katalysatoren, bevorzugten Fraktionierungs- und Separierungsplänen sowie bevorzugten Betriebsbedingungen einschließlich Temperatur und Drücken, welche sämtlich in der nachfolgenden Diskussion eines jeden dieser Erfindungs-Aspekte offengelegt werden.

Bei der Zeichnung handelt es sich um ein vereinfachtes Verfahrens-Fließbild einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die Zeichnung soll die vorliegende Erfindung schematisch veranschaulichen ohne sie dabei einzugrenzen.

Es ist nun gefunden worden, daß in der oben beschriebenen Hydrocrack-Einheit eine totale Rückführung von unkonvertiertem Öl unbegrenzt aufrechterhalten werden kann, ohne daß es dabei zu den oben erwähnten Verschmutzungs- oder Präzipitationsproblemen kommt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist gefunden worden, daß beim Einleiten zumindest eines Teiles des unkonvertierten Kohlenwasserstoff-Abstromes aus einer Hydrocrack-Reaktionszone in die zur Erzeugung des originalen Vakuumgasöl-Beschickungsmaterials genutzte Fraktionierungszone eine überraschende und unerwartete Menge der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in einen Slop-Wax-Seitenstrom zurückgeführt wird, welcher von der Fraktionierungszone abgeführt wird. In einer bevorzugten Verkörperung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Slop-Wax-Seitenstrom um eine Abzweigung von der Vakuumdestillationssäule an einem Punkt unterhalb des Abzugspunktes für das schwere Vakuumgasöl, jedoch oberhalb des Abzugspunktes für den Vakuumdestillationssäulen-Bodenkörper. Traditionellerweise wird der Slop-Wax-Strom vorzugsweise charakterisiert als ein kohlenwasserstoffhaltiger Strom mit einem 90%igen Siedepunkt oberhalb von etwa 565°C und einer Asphaltkonzentration von mehr als etwa 0,5 Ma.-%. Als ein Resultat dieser Entdeckung kann dann der verhältnismäßig kleine Slop-Wax-Strom zusammen mit den mehrkernigen aromatischen Verbindungen, wobei es sich bei diesem Strom um einen geringwertigen kohlenwasserstoffhaltigen Strom handelt, von der Hydrocrack-Einheit isoliert werden, wodurch auf diese Weise jedes darauffolgende Einleiten und Aufbauen von MKA-Verbindungen in die Hydrocrack-Reaktionszone bequem verhindert werden kann. Hinzu kommt, daß beim Abführen eines großen Anteiles der mehrkernigen aromatischen Verbindungen aus der Fraktionierungszone über den Slop-Wax-Strom der Fraktionierungszone-Bodenkörperstrom ein geeigneter Strom für das Aufbessern zu einem entasphaltierten Ölstrom wird, welcher dann in geeigneter Weise der Hydrocrack-Reaktionszone zugeführt werden kann.

In einigen Fällen, in denen nur eine geringe Konzentration an Verschmutzungsstoffen vorliegt, braucht nur ein Teil des unkonvertierten Hydrocrackzone-Abflußöles in eine Fraktionierungszone zwecks Rückführung eines wesentlichen Anteiles der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in den Slop-Wax-Strom eingeleitet zu werden, um die mehrkernigen aromatischen Verbindungen unterhalb jeder Konzentrationsebenen zu halten, welche die Ausfällung und das darauffolgende Plattenbilden auf den Wärmeaustauscherflächen fördern. Der Ausdruck „Spurenmengen an mehrkernigen aromatischen Verbindungen“, wie er im vorliegenden Text gebraucht wird, ist vorzugsweise als eine Konzentration von weniger als etwa 10000 ppm und besser noch von weniger als etwa 5000 ppm beschrieben.

Bei dem der Verarbeitung gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung unterzogenen Kohlenwasserstoff-Eintragmaterial handelt es sich geeigneterweise um ein reduziertes Rohöl.

Ein reduziertes Rohöl wird generell durch die Fraktionierung eines vollständigen Rohöles zur Erzeugung eines Fraktionator-Bodenkörperstromes hergestellt, welcher bei einer Temperatur oberhalb von etwa 343°C siedet.

Entsprechend dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein reduziertes Rohöl in eine Fraktionierungszone eingeleitet, um einen Vakuumgasölstrom mit einem Gehalt an Verbindungen mit einer Neigung zur Bildung mehrkerniger aromatischer Verbindungen in einer Hydrocrackzone sowie einen Slop-Wax-Strom zu produzieren. Dieser Vakuumölstrom kann einen Strom aus leichtem Vakuumgasöl und einen Strom aus schwerem Vakuumgasöl umfassen, welche separat durch die Fraktionierungszone erzeugt werden und die dann anschließend einander zugemischt werden, um das Eintragmaterial für die Hydrocrack-Reaktionszone zu erzeugen. In einer bevorzugten Verkörperung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Slop-Wax-Seitenstrom um eine Abzweigung von der Vakuumdestillationssäule an einem Punkt unterhalb des Abzugspunktes für das Vakuumgasöl gemäß obiger Beschreibung.

Der in der oben beschriebenen Fraktionierungszone erzeugte resultierende Vakuumgasölstrom wird in eine Hydrocrackzone eingeleitet. Vorzugsweise enthält die Hydrocrackzone einen Katalysator, der im allgemeinen irgendeinen kristallinen Zeolith-Spaltgrundkörper umfaßt, auf den ein geringerer Anteil einer Gruppe-VIII-Metall-Hydrierungskomponente aufgetragen ist. Zusätzliche Hydrierungskomponenten können für eine Einarbeitung mit dem Zeolith-Grundstoff aus der Gruppe VIB ausgewählt werden. Die Zeolith-Krackgrundstoffe werden in der Fachliteratur mitunter auch als Molekularsiebe bezeichnet und setzen sich gewöhnlich aus Kieselerde, Tonerde und einem oder mehreren austauschbaren Kationen wie etwa Natrium, Wasserstoff, Magnesium, Calcium, Seltenerdmetallen usw. zusammen. Sie sind des weiteren durch Kristallporen von relativ gleichmäßigem Durchmesser zwischen etwa 4 und 14 Angström (10^{-10} m) gekennzeichnet. Vorzugsweise werden Zeolithe mit einem verhältnismäßig hohen Kieselerde/Tonerde-Molverhältnis zwischen etwa 3 und 12 und besser noch zwischen etwa 4 und 8 eingesetzt. In der Natur vorkommende geeignete Zeolithe umfassen beispielsweise die B, X, Y und L-Kristalltypen wie Chabasit, Erionit und Faujasit. Geeignete synthetische Zeolithe umfassen beispielsweise die B, X, Y und L-Kristalltypen wie beispielsweise synthetische Faujasit und Mordenit. Bevorzugt werden die Zeolithe mit Kristallporendurchmessern zwischen etwa 8... 12 Angström, bei denen das Kieselerde/Tonerde-Molverhältnis etwa 4 bis 6 beträgt. Ein herausragendes Beispiel eines in diese bevorzugte Gruppe fallenden Zeolith ist das synthetische Y-Molekularsieb.

Die natürlich vorkommenden Zeolithe finden sich normalerweise in einer Natriumform, einer Erdalkalimetallform oder in gemischten Formen. Die synthetischen Zeolithe liegen nahezu stets zunächst in der Natrium-Form vor. In jedem Falle ist es für den Einsatz als ein Crack-Grundstoff bevorzugt, daß die meisten oder sämtliche der originalen zeolithischen einwertigen Metalle einem Ionenaustausch mit einem mehrwertigen Metall und/oder mit einem Ammoniumsalz bei anschließendem Erhitzen zwecks Zersetzung der mit dem Zeolith assoziierten Ammoniumionen unterzogen werden, wobei an deren Stelle Wasserstoffionen und/oder Austauschstellen verbleiben, die in Wirklichkeit durch den weiteren Entzug von Wasser dekokonisiert worden sind. Wasserstoff- oder „dekokonisierte“ Y-Zeolithe dieser Natur sind detaillierter im U.S.-Patent Nr. 3130006 beschrieben.

Gemischte mehrwertige Metall-Wasserstoff-Zeolithe können durch Ionenaustausch zunächst mit einem Ammoniumsalz, sodann teilweisen Rücktausch mit einem mehrwertigen Metallsalz und anschließendes Kalzinieren hergestellt werden. In einigen Fällen wie im Falle von synthetischem Zeolith können die Wasserstoff-Formen durch direkte Säurebehandlung der Alkalimetall-Zeolithe hergestellt werden. Die bevorzugten Krackgrundstoffe sind jene, welche eine Metall-Kation-Defizienz, basierend auf der ursprünglichen Ionenaustauschkapazität, von mindestens etwa 10 % und vorzugsweise mindestens 20 % aufweisen. Eine speziell wünschenswerte und stabile Klasse von Zeolithen sind jene, bei denen mindestens etwa 20 % der Ionenaustauschkapazität durch Wasserstoffionen abgedeckt ist.

Die in den bevorzugten Katalysatoren der vorliegenden Erfindung als Hydrierungskomponenten genutzten aktiven Metalle sind jene der Gruppe VIII, d. h. Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Zusätzlich zu diesen Metallen können im Zusammenhang mit ihnen auch andere Beschleuniger verwendet werden, darunter die Metalle der Gruppe VIB, z. B. Molybdän und Wolfram. Die Hydriermetallmenge im Katalysator kann innerhalb weiter Bereiche variieren. Allgemein gesagt, kann jede Menge zwischen etwa 0,05 Ma.-% und 30 Ma.-% genutzt werden. Im Falle der Edelmetalle wird normalerweise bevorzugt, etwa 0,05 bis etwa 2 Ma.-% einzusetzen. Die bevorzugte Methode der Inkorporierung des Hydriermetalles besteht darin, den Zeolith-Grundstoff mit einer wäßrigen Lösung einer geeigneten Verbindung des gewünschten Metalles in Berührung zu bringen, in welcher das Metall in einer kationischen Form vorliegt. Nach dem Zusetzen des ausgewählten Hydriermetalles bzw. der ausgewählten Hydriermetalle wird das resultierende Katalysator-Pulver sodann gefiltert, getrocknet, zusammen mit bedarfsweise zugesetzten Schmelzmitteln, Bindemitteln und dergleichen pelletiert und an der Luft bei Temperaturen von beispielsweise 371 ... 648°C kalzinieren, um den Katalysator zu aktivieren und Ammoniumionen zu zersetzen. Alternativ hierzu kann die Zeolith-Komponente auch zuerst pelletiert werden, worauf das Zusetzen der Hydrierungskomponente und die Aktivierung durch Kalzinieren erfolgen. Die vorstehenden Katalysatoren können in unverdünnter Form eingesetzt werden, oder aber der pulverisierte Zeolith-Katalysator kann mit anderen, verhältnismäßig weniger aktiven Katalysatoren, Verdünnungstoffen oder Bindemitteln wie etwa Tonerde, Kieselgel, Kieselsäure-Tonerde-Kogelen, aktivierten Tonen und dergleichen in Anteilen im Bereich zwischen 5 und 90 Ma.-% gemischt und kopelletiert werden. Diese Verdünnungstoffe können an sich verwendet werden, oder sie können einen kleineren Anteil eines zugesetzten Hydriermetalles wie etwa eines Metalls der Gruppe VIB und/oder der Gruppe VIII enthalten.

Im Verfahren der vorliegenden Erfindung können auch zusätzliche metallverstärkte Hydrocrack-Katalysatoren eingesetzt werden, darunter beispielsweise Aluminiumphosphat-Molekularsiebe, kristalline Chromosilikate sowie andere kristalline Silikate. Kristalline Chromosilikate sind ausführlicher beschrieben im U.S.-Patent Nr. 4363718.

Das Hydrocracken des kohlenwasserstoffhaltigen Eintragsmaterials in Kontakt mit einem Hydrocrack-Katalysator erfolgt in Anwesenheit von Wasserstoff und vorzugsweise unter Hydrocrackbedingungen, die u. a. gekennzeichnet sind durch eine Temperatur von etwa 232°C bis etwa 454°C, einen Druck von etwa 3448 kPa bis etwa 20685 kPa, eine stündliche Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit (LHSV) von etwa 0,2 bis etwa 20 h⁻¹ sowie eine Wasserstoff-Zirkulationsrate von etwa 355 bis etwa 1778 stdm³/m³.

Nachdem die Kohlenwasserstoff-Eintragsmasse dem Hydrocracken gemäß obiger Beschreibung unterzogen worden ist, wird ein bei vorzugsweise weniger als etwa 343°C siedender Produktstrom separiert und rückgeführt, worauf ein vorzugsweise bei einer Temperatur von mehr als etwa 343°C siedender kohlenwasserstoffhaltiger Strom abgeschieden und als ein Rückgewinnungsstrom zurückgeführt wird. Diese Separierung und Rückführung wird vorzugsweise in einer mit der Hydrocrackzone verbundenen Fraktionierungszone vorgenommen. Zumindest ein Teil des weiter oben beschriebenen Rückgewinnungsstromes wird in die weiter oben beschriebene Fraktionierungszone eingeleitet, der dazu genutzt wird, den frischen Eintrag an Vakuumgasöl zu erzeugen. Die Menge des Anteiles wird in typischer Weise ausgewählt, um das Niederschlagen von MKA-Verbindungen auf Wärmetauscheroberflächen der Hydrocrack-Einheit zu verhindern, und im bevorzugten Fall wird im wesentlichen der gesamte Rückgewinnungsstrom zur Vakuumsäule zurückgeleitet.

Als ein Ergebnis der vorliegenden Entdeckung, daß durch die Abführung eines Slop-Wax-Stromes aus der Vakuum-Fraktionierungszone eine überraschend beträchtliche Isolation und Rückgewinnung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen erreicht wird, wird mithin der Bodenkörperstrom aus der Fraktionierungszone ein in noch höherem Maße wünschenswerter Strom für die Erzeugung eines entasphaltierten Öles, welches eine geeignete Komponente des Beschickungsgutes für die Hydrocrack-Reaktionszone ist. Es wird bevorzugt, einen Slop-Wax-Strom zu erzeugen und abzuführen, der mehr als etwa 50 % der in die Fraktionierungszone eingeleiteten mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zumindest ein Teil des Bodenkörperstromes aus der Fraktionierungszone in einen Lösungsmittel-Entasphaltierer eingeleitet, um ein entasphaltiertes Öl zu erzeugen, welches daraufhin in die Hydrocrack-Reaktionszone eingetragen wird, um einen Pechstrom zu erzeugen.

Die Technik der Lösungsmittel-Entasphaltierung ist dem Gebiet der Kohlenwasserstoffverarbeitung wohl vertraut. Im wesentlichen handelt es sich bei der Lösungsmittel-Entasphaltierung um die Gegenstromextraktion eines asphaltenhaltigen Öles mit einem Lösungsmittel, um ein entasphaltiertes Öl sowie einen üblicherweise als Pech bezeichneten asphaltenreichen kohlenwasserstoffhaltigen Strom zu erzeugen. Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird der Bodenkörperstrom der Fraktionierungszone vorzugsweise im Gegenstrom in einer Lösungsmittel-Entasphaltierungszone mit einem kohlenwasserstoff-selektiven Lösungsmittel bei Entasphaltierungsbedingungen in Kontakt gebracht, welche ausgewählt wurden, um einen lösungsmittelarmen asphaltenhaltigen Strom sowie einen lösungsmittelreichen entasphaltierten kohlenwasserstoffhaltigen Strom zu erzeugen. Der resultierende lösungsmittelreiche entasphaltierte kohlenwasserstoffhaltige Strom fraktioniert, um ihn aufzutrennen sowie, um das selektive Lösungsmittel zurückzugewinnen, welches bei Bedarf wieder eingesetzt werden kann. Der lösungsmittelfreie entasphaltierte kohlenwasserstoffhaltige Strom wird dann der Hydrocrackzone zugeführt.

Die Lösungsmittel-Entasphaltierungszone wird vorzugsweise betrieben bei einer Temperatur im Bereich von etwa 10°C bis zu etwa 315°C, bei einem Druck von etwa 680 kPa bis zu etwa 6895 kPa sowie mit einem volumetrischen Lösungsmittel/Eintragsmasse-Verhältnis von etwa 2:1 bis zu etwa 10:1. Geeignete Temperatur- und Druckbedingungen werden vorzugsweise ausgewählt, um die Entasphaltierungsoperationen in einer flüssigen Phase zu halten. Neuerdings sind Lösungsmittel-Entasphaltierungsoperationen bei Bedingungen betrieben worden, bei denen sich das Lösungsmittel im superkritischen Zustand befindet.

Geeignete Lösungsmittel umfassen leichte Kohlenwasserstoffe einschließlich Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Isopentan, Neopentan, Hexan, Isohexan, Heptan, deren monoolefinische Gegenstücke sowie deren Gemische.

In der Zeichnung wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung mittels eines vereinfachten Flußdiagramms illustriert, in welchem solche Details wie etwa Pumpen, Instrumente, Wärmeaustausch- und Wärmerückgewinnungskreisläufe, Kompressoren und ähnliche Baugruppen als für das Verständnis der betreffenden Techniken unwesentlich weggelassen worden sind. Der Einsatz derartigen unterschiedlicher Ausrüstungen versteht sich für den Fachmann von selbst. Was nun die Zeichnung betrifft, so wird über Leitung 12 ein Rohöl-Eintragsstrom in den Prozeß eingeleitet und in die atmosphärische Rohdestillationskolonne 13 geführt, um einen über Leitung 14 abgeführten Benzinstrom, einen über Leitung 15 abgeführten Kerosinstrom, einen über Leitung 16 abgeführten Dieselstrom sowie einen über Leitung 1 abgeführten Strom an reduziertem Rohöl zu erzeugen. Der reduzierte Rohölstrom wird über Leitung 1 in die Vakuumdestillationskolonne 2 eingegeführt. Über Leitung 10 wird ein kohlenwasserstoffhaltiger Rückgewinnungsstrom, der in einer im folgenden zu beschreibenden Weise abgezogen wird, in die Vakuumdestillationskolonne 2 eingeleitet. Über Leitung 3 wird ein Vakuumgasölstrom aus der Vakuumdestillationskolonne 2 abgezogen und über Leitung 3 und Leitung 7 in die Hydrocrackzone 8 eingeleitet. Ein mehrkernige aromatische Verbindungen enthaltender kohlenwasserstoffhaltiger Slop-Wax-Strom wird über Leitung 11 aus der Vakuumdestillationskolonne 2 abgeführt. Über Leitung 11 aus der Vakuumdestillationskolonne 2 ein Vakuumdestillationskolonnen-Bodenkörperstrom abgezogen und in den Lösungsmittel-Entasphaltierer 5 eingeleitet. Über Leitung 7 wird ein entasphaltierter Ölstrom aus dem Lösungsmittel-Entasphaltierer 5 abgeführt und in die Hydrocrackzone 8 eingeleitet. Über Leitung 6 wird ein Schwerpechstrom aus dem Lösungsmittel-Entasphaltierer 5 entfernt. Über Leitung 9 wird ein Kohlenwasserstoffproduktstrom aus der Hydrocrackzone 8 abgeführt. Über Leitung 10 wird ein Rückgewinnungsstrom von unkonvertiertem kohlenwasserstoffhaltigem Material aus der Hydrocrackzone 8 abgeführt und gemäß der weiter oben beschriebenen Weise in die Vakuumdestillationssäule 2 eingeleitet. Das nachstehende Ausführungsbeispiel soll der weiteren Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Hydrocrack-Katalysators dienen. Das Ausführungsbeispiel ist nicht als Einschränkung anzusehen, es soll vielmehr der Veranschaulichung dienen.

Ausführungsbeispiel

Ein reduziertes Rohöl in der Menge von 100 kg/h mit den in Tabelle 1 dargestellten Eigenschaften sowie ein im folgenden beschriebener Rückgewinnungsstrom in einer Menge von 24,5 kg/h wurden in eine Vakuumdestillationskolonne eingeleitet, um 77,0 kg/h eines Vakuumgasöles, 5,5 kg/h Slop-Wax und 42,0 kg/h Vakuumdestillationskolonnen-Bodenkörper zu erzeugen.

Tabelle 1 — Eigenschaften des reduzierten Rohöles

Dichteverhältnis	0,9633
Destillation, Vol.-%	
Anfangssiedepunkt, °C	336
10	411
20	443
30	465
40	494
50	521
60	568
Endpunkt, Rückgewinnung	66 % 597
Schwefel, Ma.-%	2,5
Stickstoff, Ma.-%	0,15

Der resultierende Vakuumgasölstrom mit einem Dichteverhältnis von 0,9100 und einem Siedebereich von 270 bis 565°C wurde unter Beimischung von 17,5 kg/h eines weiter unten beschriebenen entasphaltierten Öles sowie unter Beigabe von Wasserstoff in einer Menge von 1300 stdm³/m³ Eintrag in eine Hydrocrackzone eingeleitet. Der Bodenkörperstrom der Vakuumdestillationssäule wurde einer Lösungsmittelentasphaltierung unterzogen, um den oben erwähnten entasphaltierten Ölstrom in einer Menge von 17,5 kg/h zu erzeugen. Der Gasöl und entasphaltiertes Öl sowie Wasserstoff umfassende Eintrag wurde sodann in einer Hydrocrackzone mit zwei Katalysator-Festbetten in Kontakt gebracht. Das erste Katalysatorbett umfaßt einen Nickel und Wolfram enthaltenden Kieselerde-Tonerde-Trägerstoff und wird bei einer stündlichen Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit von etwa 0,4 und einer durchschnittlichen Katalysatortemperatur von etwa 390°C betrieben. Das zweite Katalysatorbett umfaßt einen Nickel und Wolfram enthaltenden Tonerde-Kieselerde-Zeolith-Y-Trägerstoff und wird bei einer stündlichen Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit von etwa 1 sowie einer durchschnittlichen Katalysatortemperatur von etwa 349°C betrieben. Beide Katalysatorbetten werden bei einem Druck von etwa 16548 kPa betrieben. Der Abstrom von den Katalysatorbetten wird auf etwa 49°C abgekühlt und wird dann einem Hochdruckseparator zugeführt, welcher bei etwa 13790 kPa gehalten wird. Ein wasserstoffreicher Gasstrom wird von dem Hochdruckseparator abgeführt und zusammen mit frischem Auffüll-Wasserstoff der Hydrocrackungs-Katalysatorzone wieder zugeführt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe vom Hochdruckseparator wurden in einen Fraktionator eingetragen, in dem normalerweise flüssige und unterhalb von etwa 343°C siedende Kohlenwasserstoffe abgeschieden und als Produkt in einer Menge von 68,8 kg/h abgezogen wurden. Die in einer Menge von 24,5 kg/h vorliegenden und bei einer Temperatur von mehr als etwa 343°C siedenden Kohlenwasserstoffe, die etwa 115 Masse-ppm an mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthalten, werden aus dem Fraktionator abgezogen und zur Vakuumdestillationskolonne zurückgeführt. Ausgewählte Kohlenwasserstoff-Ströme wurden untersucht, die Identität des Stromes und die entsprechenden Konzentration an mehrkernigen aromatischen Verbindungen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 — Konzentration an mehrkernigen aromatischen Verbindungen

Kohlenwasserstoffstrom	MKA-Konzentration (ppm)
Eintragmasse an reduziertem Rohöl	0
Vakuumgasöl	12
Bodenkörper der Vakuumdestillationskolonne	3

Rückführungsstrom zur Vakuumdestillationskolonne	115
Slop-Wax der Vakuumdestillationskolonne	190

Diese Übersicht zeigt, daß die Eintragsmasse an reduziertem Rohöl keinen nachweisbaren Gehalt an mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält, während der Rückführungsstrom von der Hydrocrackzone zur Vakuumdestillationssäule 115 ppm enthielt. Es zeigt sich, daß die Hydrocrackzone mehrkernige aromatische Verbindungen erzeugt, welche sich bekanntermaßen auf das erfolgreiche Betreiben der Hydrocrackzone nachteilig auswirken, wenn sie über den Rückführungsstrom von unkonvertiertem Vakuumgasöl in die Hydrocrackzone eingeleitet werden sollen.

Entsprechend den Aussagen des U.S.-Patents Nr. 3619407 können die resultierenden mehrkernigen aromatischen Verbindungen durch die teilweise Kondensation eines Teiles der die Hydrocrackungs-Katalysatorzone verlassenden und normalerweise flüssigen Kohlenwasserstoffe zumindest partiell isoliert und beseitigt werden. Das resultierende, an mehrkernigen Aromaten reiche partielle Kondensat enthält unkonvertierte Kohlenwasserstoffe, die zur Bildung eines wertvollen Destillat-Produktstromes nicht zur Verfügung stehen werden, wodurch der Verlust von potentiell wertvollem Produkt einen Nachteil dieses dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Verfahrens darstellt. Eine weitere dem bisherigen Stand der Technik entsprechende Technik sagt aus, daß das Verschmutzungsproblem dadurch gelöst werden kann, daß zumindest ein Teil des Rückführungsöles der Destillation unterzogen wird, um eine die mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthaltende schwere Bodenkörperfraktion abzuscheiden.

Wie weiter oben gezeigt, ist nunmehr gefunden worden, daß in der schweren Bodenfraction eines Fraktionators tatsächlich nur ein sehr kleiner Prozentsatz der mehrkernigen aromatischen Verbindungen zurückgewonnen wird und daß überraschend und unerwartet ein Großteil der mehrkernigen aromatischen Verbindungen in einem üblicherweise als Slop-Wax-Strom bezeichneten Fraktionator-Abzweigungsstrom zurückgewonnen werden. Bei dem Slop-Wax-Strom handelt es sich um einen schweren, asphalthaltigen Kohlenwasserstoffstrom, weshalb die Beseitigung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen gemeinsam mit dem Slop-Wax-Strom das Verwerfen von Gasöl minimiert, wenn nicht vermieden, und damit die Umwandlung des Gasöles in der Hydrocrackzone zwecks Schaffung wertvoller Kohlenwasserstoff-Produktströme erlaubt. Darüber hinaus wird erfindungsgemäß durch Verwerfen des Slop-Wax-Stromes ein größerer Anteil der mehrkernigen aromatischen Verbindungen vom System abgeführt als durch Verwerfen des Fraktionator-Bodenkörpers. Entsprechend einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann dieser Bodenkörperstrom dann zwecks Schaffung eines entasphalтиerten Ölstromes entasphalтиert werden, worauf letzterer dann der Hydrocrackzone zugeführt werden kann, um die Gesamterzeugung von wertvollem Kohlenwasserstoffprodukt zu maximieren, zumal es sich gezeigt hat, daß der Fraktionator-Bodenkörper lediglich Spuren Mengen an mehrkernigen aromatischen Verbindungen enthält.

