



(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **236 341 A5**

4(51) **C 10 G 47/22**
C 10 G 45/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 G / 277 747 3	(22)	25.06.85	(44)	04.06.86
(31)	625,348	(32)	27.06.84	(33)	US

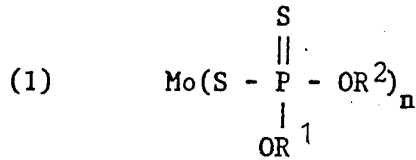
(71) siehe (73)
(72) Howell, Jerald A.; Tabler, Donald C.; Davis, Thomas; Kukes, Simon G., US
(73) Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, US

(54) **Hydrovisbreaking-Verfahren für kohlenwasserstoffhaltige Speiseströme**

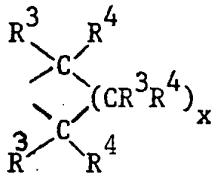
(57) Hydrovisbreaking-Verfahren für kohlenwasserstoffhaltige Speiseströme, wobei dem Speisestrom ein zersetzbare Molybdändithiophosphat und/oder Molybdändithiocarbamat in Abwesenheit eines Katalysators zugegeben wird. Die Erfindung ist verwendbar für das Hydrovisbreaking von schweren kohlenwasserstoffhaltigen Speiseströmen, wie z. B. topdestilliertem Rohöl und Rückstand. Die Zugabe der zersetzbaren Molybdänverbindung führt zu einer deutlichen Verringerung der Koksbildung während des Verfahrens.

Patentansprüche:

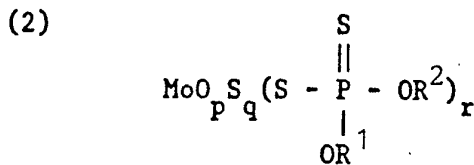
1. Hydrovisbreaking-Verfahren für kohlenwasserstoffhaltige Speiseströme, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom mit einem zersetzbaren Molybdän-Dithiophosphat und/oder Molybdändithiocarbamat versetzt und den Speisestrom, der die zersetzbare Molybdänverbindung enthält, unter Hydrovisbreaking-Bedingungen und in Abwesenheit eines Katalysators mit Wasserstoff in Berührung bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Molybdändithiophosphat verwendet, das eine der folgenden allgemeinen Formeln hat:



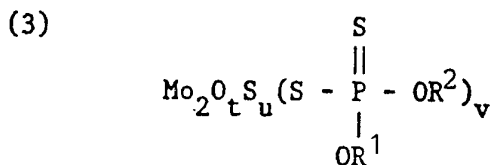
wobei $n = 3, 4, 5$ oder 6 ist; und R^1 und R^2 entweder unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyl- oder Alkylcycloalkylgruppe mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylarylgruppe mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder R^1 und R^2 in einer Alkylengruppe der Struktur



vereinigt sind, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- und Cycloalkylarylgruppe wie zuvor definiert sind, und x im Bereich von 1 bis 10 liegt;

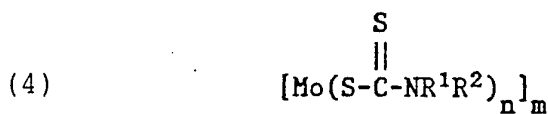


wobei
 $p = 0, 1, 2$; $q = 0, 1, 2$; $(p + q) = 1, 2$;
 $r = 1, 2, 3, 4$ für $(p + q) = 1$ und
 $r = 1, 2$ für $(p + q) = 2$;

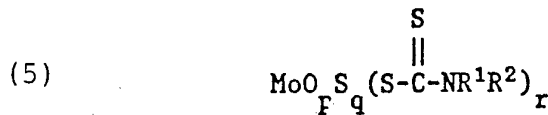


wobei
 $t = 0, 1, 2, 3, 4$; $u = 0, 1, 2, 3, 4$; $(t + u) = 1, 2, 3, 4$;
 $v = 4, 6, 8, 10$ für $(t + u) = 1$; $v = 2, 4, 6, 8$ für $(t + u) = 2$;
 $v = 2, 4, 6$ für $(t + u) = 3$; $v = 2, 4$ für $(t + u) = 4$ ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als zersetzbares Molybdändithiophosphat Oxomolybdän (V)O,O'-Di(2-ethylhexyl)phosphordithioat verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als zersetzbares Molybdändithiocarbamat eine Verbindung mit einer der allgemeinen Formeln (4) bis (6) einsetzt:

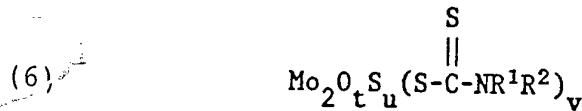


wobei $n = 3, 4, 5$ oder 6 ist und $m = 1$ oder 2 ; und R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen und eine Arylgruppe mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen sein können, oder wobei R^1 und R^2 in einer Alkylengruppe der in Anspruch 2 gegebenen Struktur vereinigt sein können;



wobei

- $p = 0, 1, 2; q = 0, 1, 2; (p + q) = 1, 2;$
 $r = 1, 2, 3, 4$ für $(p + q) = 1$ und
 $r = 1, 2$ für $(p + q) = 2;$



wobei

- $t = 0, 1, 2, 3, 4; u = 0, 1, 2, 3, 4; (t + u) = 1, 2, 3, 4;$
 $\dot{v} = 4, 6, 8, 10$ für $(t + u) = 1; v = 2, 4, 6, 8$ für $(t + u) = 2;$
 $v = 2, 4, 6$ für $(t + u) = 3; v = 2, 4$ für $(t + u) = 4$ ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als zersetzbares Molybdändithiocarbamat Molybdän-(V)-Di(tridecyl)dithiocarbamat einsetzt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom eine solche Menge der zersetzbaren Molybdänverbindung zugibt, daß sich eine Molybdän-Konzentration im Speisestrom im Bereich von 1 bis 1000 ppm ergibt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem Speisestrom eine solche Menge der zersetzbaren Molybdänverbindung zugibt, daß sich eine Molybdän-Konzentration im Speisestrom im Bereich von 3 bis 300 ppm ergibt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Hydrovisbreaking-Bedingungen anwendet, die eine Reaktionszeit im Bereich von 0,01 bis 10 Stunden, eine Temperatur im Bereich von 250 bis 550 °C, einen Druck im Bereich von atmosphärischem Druck bis 69 MPa (10000 psig) und eine Wasserstoffzugabe im Bereich von 17,81 bis 3562 m³ Wasserstoff pro m³ des kohlenwasserstoffhaltigen Speisestroms einschließen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Reaktionszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden, eine Temperatur im Bereich von 380 bis 480 °C, einen Druck im Bereich von 3,45 bis 20,7 MPa und eine Wasserstoffzugabe im Bereich von 89 bis 890,5 m³ Wasserstoff pro m³ Speisestrom anwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Reaktionszeit im Bereich von 0,25 bis 3 Stunden anwendet.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Hydrovisbreaking-Verfahren für kohlenwasserstoffhaltige Speiseströme, welches die Kohlenstoffbildung beträchtlich reduziert. Gemäß einem Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung von Metallen aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom. Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel oder Stickstoff aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom. Gemäß noch einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung potentiell verkokbarer Komponenten aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom. Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Menge an Schweranteilen (heavies) in einem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist gut bekannt, daß sowohl Rohöl als auch Produkte aus der Extraktion und/oder Verflüssigung von Kohle und Lignit (Braunkohle), Produkte aus Teersanden, Produkte aus Schieferöl und ähnliche Produkte Komponenten erhalten können, die die Verarbeitung schwierig machen. Enthalten diese kohlenwasserstoffhaltigen Speiseströme z. B. Metalle wie Vanadin, Nickel und Eisen, dann neigen diese Metalle dazu, sich in den schwereren Fraktionen, wie dem topdestillierten Rohöl (topped crude) und dem Rückstand (residuum) anzureichern, wenn diese kohlenwasserstoffhaltigen Speiseströme fraktioniert werden. Die Gegenwart der Metalle macht die weitere Verarbeitung dieser schwereren Fraktionen schwierig, da die Metalle im allgemeinen als Gifte für die Katalysatoren wirken, die in solchen Verfahren, wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung verwendet werden.

Die Gegenwart anderer Komponenten wie Schwefel und Stickstoff wird auch als schädlich für die Verarbeitbarkeit eines kohlenwasserstoffhaltigen Speisestroms angesehen. Kohlenwasserstoffhaltige Speiseströme können auch Komponenten enthalten, die in Verfahren wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der hydrierenden Entschwefelung, leicht in Koks überführt werden (als Ramsbottom-Kohlenstoffrest bezeichnet). Der Begriff Ramsbottom-Kohlenstoffrest wird hierin gemäß der American Standards of Testing and Measurement (ASTM) D524 verwendet.

Die Bezeichnung „Hydrofining“ wird allgemein verwendet, um ein Verfahren zur Entfernung von Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest und zur Reduzierung der Menge an Schweranteilen (heavies) in einem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom zu bezeichnen. Hydrovisbreaking ist ein Hydrofining-Verfahren und allgemein durch eine intensive Wärmebehandlung in Gegenwart von Wasserstoff charakterisiert. Andere Hydrofining-Verfahren bringen den kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom mit einem festen Katalysatorbett in Berührung.

Eine Reihe verschiedener Hydrovisbreaking-Verfahren sind bekannt. Einige dieser Verfahren wenden zersetzbare Molybdänverbindungen wie Molybdänhexacarbonyl, Molybdännaphthenat und Molybdänoctoat an. Die zersetzbare Molybdänverbindung wird mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom vermischt und dieser Speisestrom, der das Molybdän enthält, wird in der Gegenwart von Wasserstoff unter entsprechenden Hydrovisbreaking-Bedingungen erhitzt. Ein Hauptproblem der bekannten Hydrovisbreaking-Verfahren und besonders der Verfahren, in denen zersetzbare Molybdänverbindungen verwendet werden, war bisher die Bildung von Koks, welcher unerwünscht ist, da dadurch wertvolle Kohlenwasserstoffprodukte verloren gehen.

Aufgabe der Erfindung

Es ist daher eine Aufgabe dieser Erfindung, ein Hydrovisbreaking-Verfahren zur Verfügung zu stellen, in dem die Bildung von Koks im Vergleich zu früheren Hydrovisbreaking-Verfahren, in denen die oben erwähnten zersetzbaren Molybdänverbindungen eingesetzt wurden, verringert wird.

Es ist auch wünschenswert, Komponenten wie Schwefel und Stickstoff und Komponenten, die dazu neigen, Koks zu bilden, zu entfernen.

Weiterhin ist es wünschenswert, die Menge an Schweranteilen in den schwereren Fraktionen wie dem topdestillierten Rohöl (topped crude) und dem Rückstand (residuum) zu verringern. Soweit hierin verwendet, steht der Begriff „heavies“ für die Fraktion, die einen Siedebereich von mehr als etwa 537 °C (1000 °F) hat. Diese Entfernung resultiert in der Bildung leichterer Komponenten, die von höherem Wert und leichter verarbeitbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird mindestens eine zersetzbare Molybdänverbindung, ausgewählt aus Molybdändithiophosphaten und Molybdändithiocarbamaten mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom in einem Hydrovisbreaking-Verfahren vermischt. Der kohlenwasserstoffhaltige Speisestrom, der auch Molybdän enthält, wird in der Gegenwart von Wasserstoff in Abwesenheit eines Katalysators unter entsprechenden Hydrovisbreaking-Bedingungen erhitzt. Nachdem er derart verarbeitet worden ist, enthält der kohlenwasserstoffhaltige Speisestrom eine deutlich reduzierte Konzentration an Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest als auch einen reduzierten Anteil an schweren Kohlenwasserstoffkomponenten und nur geringe Mengen dispergierter Kokspartikel. Die Entfernung dieser Komponenten aus dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom auf diese Weise liefert eine verbesserte Verarbeitbarkeit des kohlenwasserstoffhaltigen Speisestroms in Verfahren wie dem katalytischen Cracken, der Hydrierung oder der weiteren hydrierenden Entschwefelung. Die Verwendung eines Molybdändithiophosphats und/oder eines Molybdändithiocarbamats resultiert in der verbesserten Unterdrückung der Koksbildung im Vergleich zur Verwendung von Molybdänverbindungen wie Molybdänhexacarbonyl, Molybdännaphthenat und Molybdänoctoat.

Weitere Aufgaben und Vorteile der Erfindung gehen aus der detaillierten Beschreibung, die folgt, und aus den beigefügten Ansprüchen hervor.

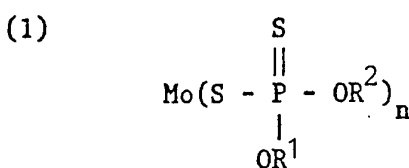
Jeder geeignete kohlenwasserstoffhaltige Speisestrom kann erfindungsgemäß unter Verwendung der zuvor beschriebenen Molybdänverbindung verarbeitet werden. Solche Speiseströme schließen z. B. Petroleumprodukte, Kohle, Pyrolyse, Produkte aus der Extraktion und/oder Verflüssigung von Kohle und Lignit (Braunkohle), Produkte aus Teersanden, Produkte aus Schieferöl und ähnliche Produkte ein. Geeignete Kohlenwasserstoff-Speiseströme schließen Vollbereichs-Rohöle (nicht topdestilliert), Gasöl mit einem Siedebereich von etwa 205 bis 538 °C, topdestilliertes Rohöl mit einem Siedebereich von mehr als 343 °C und Rückstand (residuum) ein. Die vorliegende Erfindung ist jedoch besonders auf schwere Speiseströme, wie schwere Vollbereichs-Rohöle, schwere topdestillierte Rohöle und Rückstand und andere Materialien gerichtet, die im allgemeinen als zu schwer für die Destillation angesehen werden. Diese Materialien enthalten im allgemeinen die höchsten Konzentrationen an Metallen, Schwefel, Stickstoff und Ramsbottom-Kohlenstoffrest.

Es wird angenommen, daß die Konzentration eines jeden Metalls im kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom gemäß der Erfindung verringert werden kann. Die vorliegende Erfindung ist jedoch besonders anwendbar für die Entfernung von Vanadin, Nickel und Eisen.

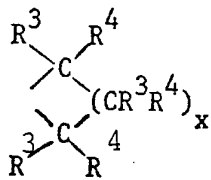
Der Schwefel, der gemäß der vorliegenden Erfindung entfernt werden kann, wird im allgemeinen in organischen Schwefelverbindungen enthalten sein. Beispiele solcher organischer Schwefelverbindungen schließen Sulfide, Disulfide, Mercaptane, Thiophene, Benzylthiophene und Dibenzylthiophene ein.

Der gemäß der Erfindung entfernbare Stickstoff wird im allgemeinen ebenfalls in organischen Stickstoffverbindungen enthalten sein. Beispiele solcher organischer Stickstoffverbindungen schließen Amine, Diamine, Pyridine, Chinoline, Porphyrine und Benzochinoline ein.

Jede geeignete Molybdän-Dithiophosphatverbindung kann in dem Hydrovisbreaking-Verfahren verwendet werden. Allgemeine Formeln geeigneter Dithiophosphate sind die folgenden:

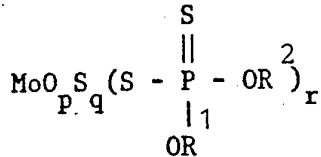


wobei $n = 3, 4, 5$ oder 6 ist und R^1 und R^2 entweder unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyl- oder Alkylcycloalkylgruppe mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylarylgruppe mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder wobei R^1 und R^2 in einer Alkylengruppe der Struktur



vereint sind, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylarylgruppe wie zuvor definiert sein können, und x im Bereich von 1 bis 10 liegt.

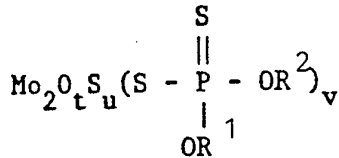
(2)



wobei

$p = 0, 1, 2$; $q = 0, 1, 2$; $(p + q) = 1, 2$;
 $r = 1, 2, 3, 4$ für $(p + q) = 1$ und
 $r = 1, 2$ für $(p + q) = 2$; und

(3)



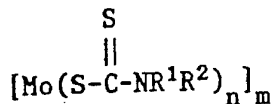
wobei

$t = 0, 1, 2, 3, 4$; $u = 0, 1, 2, 3, 4$; $(t + u) = 1, 2, 3, 4$;
 $v = 4, 6, 8, 10$ für $(t + u) = 1$; $v = 2, 4, 6, 8$ für $(t + u) = 2$;
 $v = 2, 4, 6$ für $(t + u) = 3$; $v = 2, 4$ für $(t + u) = 4$.

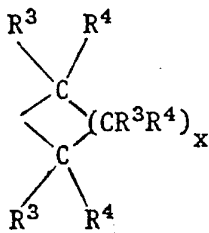
Mit Schwefel behandeltes Oxomolybdän(V) 0,0'-Di-(2-ethylhexyl)phosphordithioat der Formel $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2]$ ist ein besonders bevorzugtes Additiv.

Jedes geeignete Molybdän-Dithiocarbamat kann für das Hydrovisbreaking-Verfahren verwendet werden. Allgemeine Formeln geeigneter Molybdän (III), (IV), (V) und (VI)-Dithiocarbamate sind die folgenden:

(4)

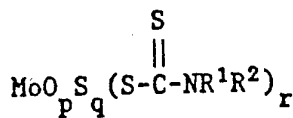


wobei $n = 3, 4, 5$, oder 6 und $m = 1$ oder 2 ist; und R^1 und R^2 entweder unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten oder wobei R^1 und R^2 in einer Alkylengruppe der Struktur



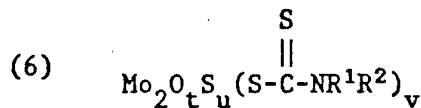
vereint sind, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander wie zuvor definiert sein können, und x im Bereich von 1 bis 10 liegt.

(5)



wobei

$p = 0, 1, 2$; $q = 0, 1, 2$; $(p + q) = 1, 2$;
 $r = 1, 2, 3, 4$ für $(p + q) = 1$ und
 $r = 1, 2$ für $(p + q) = 2$; und



wobei

$t = 0, 1, 2, 3, 4$; $u = 0, 1, 2, 3, 4$; $(t + u) = 1, 2, 3, 4$;
 $v = 4, 6, 8, 10$ für $(t + u) = 1$; $v = 2, 4, 6, 8$ für $(t + u) = 2$;
 $v = 2, 4, 6$ für $(t + u) = 3$ und $v = 2, 4$ für $(t + u) = 4$.

Molybdän(V)-Di(tridecyl)dithiocarbamat ist ein besonders bevorzugtes Additiv.

Jede geeignete Konzentration des Molybdänadditivs kann dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom zugegeben werden. Im allgemeinen wird eine solche Menge dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom zugegeben, daß sich eine Konzentration an Molybdän im Bereich von 1 bis 1000 ppm, bevorzugt im Bereich von 3 bis 300 ppm, ergibt.

Es sei bemerkt, daß einer der besonderen Vorteile der vorliegenden Erfindung die sehr kleine Konzentration an Molybdän ist, die eingesetzt werden kann. Dies verbessert die wirtschaftliche Entwicklungsfähigkeit des Verfahrens beträchtlich.

Das Hydrovisbreaking-Verfahren kann mit Hilfe jeder Vorrichtung durchgeführt werden, mit der ein Kontakt des kohlenwasserstoffhaltigen Speisestroms, der zersetzbaren Molybdänverbindung und Wasserstoff unter entsprechenden Hydrovisbreaking-Bedingungen erreicht wird. Das Hydrovisbreaking-Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Es ist in keiner Weise auf die Verwendung einer speziellen Verfahrensart oder einer speziellen Vorrichtung beschränkt.

Die Molybdänverbindung kann mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom in jeder geeigneten Weise kombiniert werden. Die Molybdänverbindung kann mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom als Feststoff oder als Flüssigkeit vermischt werden oder kann in einem geeigneten Lösungsmittel (vorzugsweise ein Öl) vor der Einführung in den kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom gelöst werden. Jede geeignete Mischzeit kann angewandt werden. Es wird jedoch angenommen, daß einfaches Einspritzen der Molybdänverbindung in den kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom ausreicht. Es ist keine spezielle Mischeinrichtung oder eine bestimmte Mischzeit erforderlich.

In einem kontinuierlichen Verfahren wird die Molybdänverbindung mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom vor der Einführung des Speisestroms in den Reaktor vermischt. In einem diskontinuierlichen Verfahren ist es normalerweise günstiger, die Molybdänverbindung dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom zuzugeben, bevor der Speisestrom in den Reaktor eingespeist und der Reaktor mit Wasserstoff unter Druck gesetzt wird. Falls gewünscht kann die Molybdänverbindung jedoch dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom nach dessen Einführung in den Satzreaktor, aber vor Beginn des Hydrovisbreaking-Verfahrens, zugegeben werden.

Der Druck und die Temperatur, bei der die Molybdänverbindung in den kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom eingeführt wird, werden nicht als kritisch angesehen. Es wird jedoch eine Temperatur von mehr als 100°C empfohlen.

Viele Hydrofining-Verfahren und einige Hydrovisbreaking-Verfahren werden mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt. Solche Katalysatoren enthalten im allgemeinen einen Träger, z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid. Die Katalysatoren können auch einen Promotor enthalten, wobei typische Promotoren die Metalle der Gruppe VIB, VIIB und VIII des Periodensystems sind. Das erfindungsgemäße Hydrovisbreaking-Verfahren unterscheidet sich von Hydrofining- oder Hydrovisbreaking-Verfahren, die solche Katalysatoren verwenden, dadurch, daß kein solcher Katalysator verwendet wird.

Die Reaktionszeit innerhalb des Hydrovisbreaking-Verfahrens kann beliebig gewählt werden. Bevorzugt wird die Reaktionszeit im Bereich von 0,01 bis 10 Stunden liegen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden und besonders bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 3 Stunden. Daher sollte für ein kontinuierliches Verfahren die Flußrate des kohlenwasserstoffhaltigen Speisestroms so gewählt sein, daß die für den Durchgang der Mischung durch den Reaktor erforderliche Zeit (Verweilzeit) bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden, besonders bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 3 Stunden liegt. In einem diskontinuierlichen Verfahren wird der kohlenwasserstoffhaltige Speisestrom vorzugsweise 0,1 bis 5 Stunden, insbesondere 0,25 bis 3 Stunden im Reaktor verweilen.

Das Hydrovisbreaking-Verfahren kann bei jeder geeigneten Temperatur durchgeführt werden. Die Temperatur wird im allgemeinen im Bereich von 250 bis 550°C, bevorzugt im Bereich von 380 bis 480°C liegen. Höhere Temperaturen verbessern die Entfernung der Metalle, aber Temperaturen, die nachteilige Auswirkungen auf den kohlenwasserstoffhaltigen Speisestrom, wie z. B. ansteigende Verkokung, haben, sollten vermieden werden und auch wirtschaftliche Gesichtspunkte müssen berücksichtigt werden. Für leichtere Speiseströme können im allgemeinen niedrigere Temperaturen verwendet werden.

Jeder geeignete Wasserstoffdruck kann im Rahmen des Hydrovisbreaking-Verfahrens angewandt werden. Im allgemeinen wird der Druck während der Reaktion im Bereich von atmosphärischem Druck bis 69 MPa (10000 psig), bevorzugt im Bereich von 3,45 bis 20,7 MPa liegen. Höhere Wasserstoffdrücke reduzieren die Koksbildung, aber der Betrieb bei hohem Druck kann nachteilige wirtschaftliche Folgen haben.

Jede geeignete Menge an Wasserstoff kann im Rahmen des Hydrovisbreaking-Verfahrens zugegeben werden. Die Menge an Wasserstoff, die zum Inberührungbringen mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Speisestromvorrat verwendet wird, wird im allgemeinen im Bereich von 17,81 bis 3562 m³ pro m³ des kohlenwasserstoffhaltigen Speisestromes, bevorzugt im Bereich von 89 bis 890,5 m³ Wasserstoff pro m³ Speisestrom liegen, gleich ob es sich um ein kontinuierliches oder ein diskontinuierliches Verfahren handelt.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Verdeutlichung der Erfindung.

Beispiel I

In diesem Beispiel wird der experimentelle Aufbau für das diskontinuierliche Hydrovisbreaking von schweren Ölen beschrieben. Etwa 100 g eines topdestillierten Hondo schweren Rohöls (510 °C+; 950 °F+; enthaltend 18,2 Gew.-% Ramsbottom-C, 6,2 Gew.-% S, 730 ppm [V + Ni], 0,55 Gew.-% in Xylol unlösliche Bestandteile und eine Fraktion mit einem Siedepunkt von mehr als 537 °C [85,1 Gew.-%]) und entsprechende Mengen einer zersetzbaren Molybdänverbindung wurden in einen 300 cm³ Autoklaven mit einer Rührereinrichtung gegeben, der zuvor auf etwa 93 °C (200 °F) erhitzt worden war. Der Reaktor wurde verschlossen, und abwechselnd mit Wasserstoff unter Druck gesetzt und belüftet, um Luft zu entfernen, und schließlich wurde mit Hilfe von Wasserstoff der gewünschte Anfangsdruck (etwa 9,7 MPa; 1400 psig) eingestellt. Der Reaktor wurde mit 1000 min⁻¹ gerührt und schnell auf die Versuchstemperatur von etwa 426,7 °C (800 °F) aufgeheizt. Während des Versuchs wurde Wasserstoff zugegeben, um einen konstanten Druck von etwa 13,8 bis 15,9 MPa (2000 bis 2300 psig) bei der endgültigen Versuchstemperatur aufrecht zu erhalten. Nach etwa 60minütigem Erhitzen auf etwa 426,7 °C (800 °F) wurde der Reaktor so schnell wie möglich abgekühlt, entlüftet und geöffnet. Das flüssige Produkt wurde aufgefangen und untersucht. Primär wurde die Menge an dispergierten Kokspartikeln bestimmt (durch Filtration durch ein 0,45 µm Membranfilter und anschließendes Auswiegen). Andere Versuchsparameter waren Ramsbottom-Kohlenstoff (ASTM D524), Dichte bei 15,5 °C (60 °F), Gehalt an in Xylol unlöslichen Bestandteilen und die Menge der Fraktion mit einem Siedepunkt von mehr als 537 °C (1000 °F) im flüssigen Produkt.

Beispiel II

Dieses Beispiel verdeutlicht die Ergebnisse von Hydrovisbreaking-Versuchen nach dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren. Folgende zersetzbare Molybdänverbindungen wurden untersucht:

- A: Mischung aus etwa 50 Gew.-% Molybdän(V)di(tridecyl)dithiocarbamat und etwa 50 Gew.-% eines aromatischen Öls (spezifisches Gewicht: 0,963 g/cm³; Viskosität bei 98,9 °C: 0,037 cm²/s); wird von R. T. Vanderbilt Company, Norwalk, CT als Antioxidans und Antiverschleißmittel verkauft und enthält etwa 4,6 Gew.-% Molybdän.
- B: Mischung von etwa 80 Gew.-% eines sulfidierten Molybdän(V)dithiophosphats der Formel Mo₂S₂O₂[PS₂(OR)₂], wobei R die 2-Ethylexylgruppe ist, und etwa 20 Gew.-% eines aromatischen Öls (siehe oben); von R. T. Vanderbilt Company unter dem Namen Molyvan®L verkauft.
- C: Mo(CO)₆, verkauft von Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin;
- D: Molybdän(V)naphthenat, Mo(C₁₀H₂CO₂)₅; verkauft durch Shepherd Chemical Company, Cincinnati, Ohio;
- E: Molybdän(IV)octoat, MoO(C₇H₁₅CO₂)₂; enthält etwa 8 Gew.-% Molybdän und wird von Shepherd Chemical Company vertrieben.
- Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle I

Versuch Nr.	1 (Erfindung)	2 (Erfindung)	3 (Kontrolle)	4 (Kontrolle)	5 (Kontrolle)
Mo-Additiv	A	B	C	D	E
Mo-Konzentration (ppm) im Speisestrom	50	50	50	50	50
Gebildeter Koks (Gew.-% des fl. Produkts)	3,2	4,1	8,9	8,4	7,8
Umsatz der 537 °C-Fraktion (%)	67,0	65,5	68,9	70,7	73,1
Ramsbottom-C (Gew.-% des fl. Produkts)	10,2	9,9	10,1	10,7	10,1
In Xylol unlösl. Best.-Teile (Gew.-% des fl. Produkts)	0,5	0,4	0	0,3	0,2
Dichte des fl. Produkts (15,6 °C; g/cm ³)	0,930	0,931	0,926	0,925	0,919
API-Dichte ¹⁾ des fl. Produkts (15,6 °C)	20,4	20,3	21,1	21,3	22,3

1) API^o = American Petroleum Institute; Umrechnung:

$$\text{API}^o = \frac{141,5}{\text{Dichte bei } 15^\circ\text{C (g/ml)}} - 131,5$$

Die Ergebnisse in Tabelle I zeigen, daß unerwarteterweise Molybdändithiocarbamat (Verbindung A) und Molybdändithiophosphat (Verbindung B) während des Hydrovisbreakings bei etwa 426,7 °C und 13,8 bis 15,5 MPa H₂ während eines Zeitraums von 60 Minuten eine deutlich geringere Koksbildung verursachten als drei andere Molybdänverbindungen. Der Gehalt an Ramsbottom-Kohlenstoffrest und in Xylol unlöslichen Bestandteilen im flüssigen Produkt war in allen Versuchen vergleichbar. Die API-Dichte des Produkts war in den erfindungsgemäßen Versuchen etwas geringer als in den Kontrollversuchen, dasselbe gilt für den Umsatz der Fraktion mit einem Siedepunkt von mehr als 537 °C+ (1000 °F+).

Beispiel III

In diesem Beispiel wird der experimentelle Aufbau für das kontinuierliche Hydrovisbreaking von schweren Ölen beschrieben. Ein topdestilliertes Hondo schweres Rohöl (343 °C+; 650 °F+ mit 12,1 Gew.-% Ramsbottom-C, 5,6 Gew.-% S, 480 ppm (Ni + V), einer Fraktion mit Siedepunkt von mehr als 537 °C (1000 °F) von 62,0 Gew.-% und einer API-Dichte von 9,0) und, falls gewünscht, die entsprechende Molybdänverbindung wurden in einem erhitzten Speisereaktor gerührt. Der Öl-Speisestrom wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 Litern pro Stunde in ein Rohr aus rostfreiem Stahl von etwa 0,63 cm (0,25 Zoll) innerem Durchmesser gepumpt und mit Wasserstoffgas (Druck 12,4 MPa; 1800 psig) vermischt. Die Öl-Gas-Mischung wurde in einem 18,3 m (60 feet) langen, spiralförmigen Rohr aus rostfreiem Stahl, welches von einem elektrischen Ofen umgeben war, auf eine Temperatur von annähernd 437,8 °C (820 °F) erhitzt und durch ein Einleitungsrohr, das bis dicht an den Boden eines gehiezten Reaktors (10,2 cm Durchmesser und 66 cm Länge) reichte, eingespeist, wobei es sich mit dem Reaktorinhalt vermischte. Das Produkt trat durch ein Auslaßrohr aus, welches so angebracht war, daß ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 1 Liter und damit eine mittlere Verweilzeit der Öl-Gas-Mischung von etwa 30 Minuten bei der Reaktionstemperatur von etwa 437,8 °C (820 °F) resultierte.

Das Produkt gelangte durch ein Druckverminderungsventil in eine Reihe von Einrichtungen zur Phasentrennung und Kühlern. Alle flüssigen Fraktionen wurden vereinigt und wie in Beispiel I beschrieben analysiert. In den gasförmigen Produktströmen wurde ein Tracer eingeführt. Der Tracer wurde in einem Gaschromatographen nachgewiesen, um den Gasdurchfluß und den Wasserstoffverbrauch berechnen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Versuch Nr.	6 (Erfindung)	7 (Erfindung)	8 (Kontrolle)	9 (Kontrolle)	10 (Kontrolle)
Mo-Additiv	A	B	C	D	E
Mo-Konzentration (ppm) im Speisestrom	80	80	80	80	80
Gebildeter Koks (Gew.-% des fl. Produkts)	3,1	3,5	6,6	7,7	7,5
Umsatz der 537 °C+ -Fraktion (%)	53,4	54,6	60,4	59,1	59,9
Gasbildung (m ³ /m ³ Speisestrom) ¹⁾	47,2	45,2	52,0	54,1	55,6
H ₂ -Verbrauch (m ³ /m ³ Speisestrom) ¹⁾	81,0	76,6	43,8	53,4	46,7

1) 1 SCF/bbl = 0,17811 m³/m³

Die Ergebnisse in Tabelle II bestätigen die Ergebnisse von Tabelle I: nämlich niedrigere Koksbildung bei Verwendung von Molybdänthiocarbamat und Molybdändithiophosphat (Verbindungen A und B, Versuche 6 und 7). Der Wasserstoffverbrauch war in Versuch 6 und 7 deutlich höher als in den Kontrollversuchen, während der Umsatz der 537 °C+ -Fraktion und die Gasbildung in diesen Versuchen etwas niedriger waren als in den Kontrollversuchen (Versuche 8, 9 und 10). Entsprechende Abwandlungen und Veränderungen im Bereich der Offenbarung und der beigefügten Ansprüche sind jederzeit möglich.