



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 976

Int.Cl.³

3(51)

C 10 G 45/00

C 10 C 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G/ 2468 822

(22) 31.12.82

(44) 29.08.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;

(72) HUETTIG, ERHARD;LORENZ, KLAUS,DIPL.-CHEM.;OEHLER, RALF,DIPL.-CHEM.;WAGNER, MANFRED;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HYDRIERENDEN RAFFINATION VON OSTELBISCHEN TEEREN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur hydrierenden Raffination von ostelbischen Teeren, insbesondere Kokerei- und Druckvergasungsteeren zur Erzeugung von hochwertigem Hydrierabstreifer. Damit soll die Herstellung hochraffinierter Fertigprodukte ermöglicht werden. Ermöglicht wird dies durch Verwendung eines Einsatzproduktes, das mittels Wasserdampf und anschließender Vermischung mit einer leichten Kohlenwasserstoff-Fraktion behandelt wird.

Verfahren zur hydrierenden Raffination von ostelbischen Teeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrierenden Raffination von ostelbischen Teeren, insbesondere von Kokerei- und Druckvergasungsteeren zur Erzeugung von hochwertigem Hydrierabstreifer.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ostelbische Kokereiteere sind durch den Gehalt an harz- und asphalthaltigen Produkten sowie Kreosoten thermisch besonders instabil. Durch die Abscheidung von Polymerprodukten und koksartigen Rückständen können bereits Schwierigkeiten während der Lagerung dieser Teere eintreten. Somit scheidet auch ein direkter Einsatz in Hydrieranlagen zur Raffination dieser Teere durch Verkokungserscheinungen in der Aufheizzone der Vorheizzer aus. Dadurch ist es nicht möglich, diese Teere direkt der normalen Fahrweise des HTH-Verfahrens bzw. des TTH-Verfahrens zu unterwerfen.

Zur Beseitigung dieses Nachteiles wird deshalb bereits vorgeschlagen, diese Teere vor der Sumpfphase des HTH-Verfahrens einer wäßrigen Methanolextraktion und einer anschließenden Destillation oder einer Destillation unter Zusatz des stark wasserstoffhaltigen Überschußgases der DHD-Anlage bei einem Druck von 40 at zu unterwerfen.

Nachteilig wirkt sich bei dieser Aufarbeitungstechnologie jedoch der sehr hohe apparitive Aufwand und die Begrenzung auf die Benzin- und Dieselölherstellung aus. Zum Einsatz dieser Teere in das TTH-Verfahren ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dem die Teere einer Verkokungsdestillation bis 800 °C unterworfen werden, mit dem Ziel die asphaltartigen Substanzen zu zerstören und die thermische Stabilität zu erhöhen. Bei allen bekannten Verfahren ist die Aufarbeitungstechnologie ostelbischer Teere und Teerdestillate bei sehr niedrigen Ausbeuten an hochveredelten Finalprodukten außerordentlich aufwendig und dadurch unökonomisch. Auf Grund dessen werden ostelbische Teere und Teerdestillate direkt als Heizöle und bzw. oder als Heizölkomponenten verwendet.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile der nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren zu beseitigen und ein Verfahren zur hydrierenden Raffination von ostelbischen Teeren und deren Destillate zu entwickeln. Dabei sollen Hydrierabstreifer erhalten werden, aus denen ökonomisch günstig Kraftstoffkomponenten mit hohem Gebrauchswert, Schmierölrohstoffe und Rohstoffe für die Herstellung von Paraffinen unterschiedlicher Gradation hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem ostelbische Teere, insbesondere Kokerei- und Druckvergasungsteere, allein oder im Gemisch mit Braunkohlenschwelteeren nach dem TTH-Verfahren raffiniert werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem das Einsatzprodukt vor der Hydrierung mit 0,1 bis 6,0 Vol.-% Dampf der Druckstufe 0,08 bis 2,0 MPa, vorzugsweise 1 Vol.-% der Druckstufe 0,25 MPa, bei Temperaturen zwischen 30

bis 100 °C, vorzugsweise bei 50 bis 60 °C begast, anschließend mit 1,0 bis 4,0 Vol.-Teilen einer bis 120 °C siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion, vorzugsweise mit einer 55 bis 100 °C siedenden Fraktion, mit einem Aromatengehalt bis maximal 10 Vol.-% behandelt und nach Abscheidung der ausgefallenen Stoffe sowie der Kohlenwasserstoff-Fraktion einer einstufigen katalytischen Hydorraffination an fest angeordneten Kontakten aus Metalloxiden- oder -sulfiden der VI. und VIII. Gruppe des Periodensystems auf Tonerde oder Alumosilikatträger bei Kontaktbelastungen von 0,3 bis 1,5 v/VH, Prozeßtemperaturen von 320 bis 450 °C und Drücken von 240 bis 320 kp/cm² unterworfen wird.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung können dem Einsatzprodukt bis zu 30 Vol.-%, vorzugsweise bis zu 15 Vol.-% leichte, unraffinierte, carbochemische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Leichtöle oder Fraktionen daraus, und bzw. oder raffinierte oder unraffinierte Kohlenwasserstoff-Fractionen aus Erdöl, beispielsweise Benzin- oder Petroleumfraktionen der primären Erdölverarbeitung zugesetzt werden.

Der bei der katalytischen Hydrierung erhaltene Abstreifer wird in üblicher Weise unter Atmosphärendruck destillativ in zwei Kraftstoff-Fractionen und eine Rückstandsfraktion mit einem Flammpunkt über 150 °C aufgetrennt. Die Rückstandsfraktion wird nach dem Stand der Technik beispielsweise in der Propan-entparaffinierung, Rohöl- und Rohparaffingewinnung, weiterverarbeitet.

Es wurde gefunden, daß der mit Dampf und Lösungsmittel behandelte ostelbische Teer auch nach längerer Lagerzeit vor der Hydrierung keine Polymerprodukte nachbildet und thermisch stabil bleibt.

Ausführungsbeispiele

1. Ein Gemisch aus 85 Vol.-% eines dampf- und lösungsmittelbehandelten ostelbischen Teeres mit den Kenndaten:

Dichte bei 50 °C	(g/cm ³)	0,892
Jodzahl	(g/100 g)	170
Schwefelgehalt	(Ma.-%)	0,47

Kreosote	(Ma.-%)	21
Paraffingehalt	(Ma.-%)	10,1
Basenzahl	(mg NH ₃ /l)	1200

und 15 Vol.-% einer Leichtölfraction der Siedelage 150 bis 240 °C wird einem einstufigen, katalytischen Hydrierprozeß mit fest angeordneten Katalysatoren unter folgenden Prozeßbedingungen zugeführt:

Katalysator:	5 Ma.-% NiO, 15 Ma.-% MoO ₃ auf Tonerdeträger
Druck	(kp/cm ²) 300
Kontaktbelastung	(v/vh) 1
Gasart	Kreislaufgas mit 85 % H ₂
Prozeßtemperatur	(°C) 395

Der erhaltene Abstreifer besitzt folgende Kennwerte:

Dichte bei 50 °C	(g/ml)	0,826
bis 350 °C siedende Anteile	(Vol.-%)	68
Phenol (DK-Fraktion)	(g/ml)	3,2
Jodzahl (Rückstand-Fraktion)	(mg/g)	3,4
Basenzahl		Spuren

Der Abstreifer wird in einer unter Atmosphärendruck arbeitenden Destillationskolonne in 20 Vol.-% einer Benzinfraktion, 60 Vol.-% einer Dieselölfraction und 20 Vol.-% einer Rückstandsfraktion aufgetrennt.

2. Ein Gemisch aus 60 Vol.-% Braunkohlenschwelteer und 40 Vol.-% Lauchhammerteer, das einer Dampf- und Lösungsmittebehandlung unterworfen wird, besitzt folgende Kenndaten:

Dichte bei 50 °C	(g/cm ³)	0,902
Jodzahl	(g/100 g)	1100
Schwefelgehalt	(Ma.-%)	1,8
Kreosote	(Ma.-%)	12
Basenzahl	(mg NH ₃ /l)	1300

Dieses Gemisch wird nach Zugabe von 20 Vol.-% Leichtöl der Siedelage 140 bis 240 °C einem einstufigen katalytischen Hydrierprozeß wie im Beispiel 1 unterworfen und aufgearbeitet.

Der erhaltene Abstreifer besitzt folgende Kennwerte:

Dichte bei 50 °C	(g/ml)	0,824
bis 350 °C siedende	(Vol.-%)	54
Anteile		
Phenol (DK-Fraktion)	(g/ml)	4,1
Jodzahl (Rückstand-	(mg/g)	3,9
Fraktion)		
Basenzahl		2

Der Abstreifer wird wie im Beispiel 1 aufgetrennt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur hydrierenden Raffination von ostelbischen Teeren, insbesondere Kokerei- und Druckvergasungsteeren nach dem TTH-Verfahren, gekennzeichnet dadurch, daß das Einsatzprodukt vor der Hydrierung mit 0,1 bis 6,0 Vol.-% Dampf der Druckstufe 0,08 bis 2,0 MPa, vorzugsweise 1 Vol.-% der Druckstufe 0,25 MPa, bei Temperaturen zwischen 30 bis 100 °C, vorzugsweise bei 50 bis 60 °C begast, anschließend mit 1,0 bis 4,0 Vol.-%-Teilen einer bis 120 °C siedenden Kohlenwasserstoff-Fraktion, vorzugsweise mit 55 bis 100 °C siedenden Fraktion, mit einem Aromatengehalt bis maximal 10 Vol.-% behandelt und nach Abscheidung der ausgefallenen Stoffe und Kohlenwasserstoff-Fraktion einer einstufigen katalytischen Hydrorafination an fest angeordneten Kontakten aus Metalloxiden oder -sulfiden der VI. und VIII. Gruppe des Periodensystems auf Tonerde oder Alumosilikatträger bei Kontaktbelastungen von 0,3 bis 1,5 v/vh, Prozeßtemperaturen von 320 bis 450 °C und Drücken von 240 bis 320 kp/cm² unterworfen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzprodukt vor der Hydrierung bis 30 Vol.-%, vorzugsweise bis zu 15 Vol.-% leichte, unraffinierte, carbochemische Kohlenwasserstoffe und bzw. oder raffinierte oder unraffinierte Kohlenwasserstoff-Fractionen der primären Erdölverarbeitung zugesetzt werden.