



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

206 910

Int. Cl.³

3(51)

C 10 G 47/20

T FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

WP C 10 G/ 2397 831

(22)

12.05.82

(45)

08.02.84

VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT; DD;
SCHUETTER, HARTMUT, DIPL.-ING.; DOEHLER, ERHARD, DIPL.-ING.; FRANKE, HERMANN, DR. DIPL.-CHEM.;
LIMMER, HEINZ, DIPL.-CHEM.; DD;
HERGETH, HEINZ, DIPL.-CHEM.; BOHLMANN, DIETER, DR. DIPL.-CHEM.; BECKER, KARL, DR. DIPL.-CHEM.;
JOHN, HEINO, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
siehe (72)
SCHOLZ, EVELYN VEB PCK SCHWEDT ABT. FPS. DIREKT. F/E 1330 SCHWEDT/ODER

VERFAHREN ZUR ERNIEDRIGUNG DES SIEDEBEREICHES HOCHSIEDENDER
KOHLENWASSERSTOFFFRAKTIONEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen durch hydrierende Behandlung an einem formspezifischen Katalysator vom Typ Nickel(II)-oxid-Molybdän(VI)-oxid-Alumosilikat mit Silicium(IV)-oxid. Der verwendende Katalysator weist ein neues Querschnittsprofil auf, das vorwiegend durch weitgeschwungene Bögen bestimmt wird und die weitgeschwungenen Bögen durch enge Bögen gegen gesetzter Krümmung miteinander verbunden sind.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen

C 10 G 23/00

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen durch hydrierende Behandlung an einem formspezifischen Katalysator zur Erzeugung von Kraftstoff- und Heizölkomponenten sowie Rohstoffen für katalytische Spaltanlagen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß hochsiedende Kohlenwasserstofffraktionen mittels katalytischer Hydrospaltung in niedriger siedende Kohlenwasserstofffraktionen umgewandelt werden können.

Die bekannten Verfahren zur katalytischen Hydrospaltung wie z.B. in Oil and Gas Journal 20.3.1967, S. 170, Oil and Gas Journal 31.5.1971, S. 70 - 73, Hydrocarbon Processing, Vol. 51, Nr. 9, Sept. 1972, S. 139 - 146, ebenda Vol. 53, Nr. 9, Sept. 1974, S. 126 - 132, ebenda Vol. 57, Nr. 5, Mai 1978, S. 117 - 121, ebenda Vol. 58, Nr. 5, Mai 1979, S. 108 beschrieben,

arbeiten insbesondere bei Einsatz von hochsiedenden Kohlenwasserstofffraktionen in der Reaktionszone mit sehr hohen Drücken, im allgemeinen zwischen 15 bis 20 MPa. Dies bedingt einerseits sehr hohe Aufwendungen für die Investition solcher Anlagen wie auch

andererseits sehr hohe Betriebskosten durch Energie- und Wasserstoffverbräuche. Weiterhin ist selbst bei Anwendung hochselektiver Katalysatoren bei allen bisher bekannten Verfahren der Hydrosplaltung ein nicht unerheblicher Gasanfall zu verzeichnen, der in vielen Raffinerien die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren nachteilig beeinflusst. In spezifischen Situationen gilt auch der beim Hydrosplalten sich ergebende Benzinanfall als nachteilig, wenn z.B. kein Absatz bzw. keine Verarbeitungskapazitäten für diese Komponenten vorhanden sind und aber andererseits Bedarf an Dieselkraftstoffkomponenten besteht. Letztere Problematik kann gemäß US-P 3668112 dadurch gelöst werden, daß der zwar unerwünschte aber zwangsläufig bei der hydrierenden Verarbeitung von Kohlenwasserstofffraktionen anfallenden Benzinanteil in einer zweiten Verfahrensstufe mittels hydrokatalytischer Spaltung zu C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen umgewandelt wird. Diese Lösung ist jedoch ausrüstungsseitig und energetisch sehr aufwendig und wegen des damit noch ansteigenden Wasserstoffbedarfs und des noch höheren Gasanfalles stoffwirtschaftlich ungünstig. Aus diesen Gründen wird die weitere Verbesserung der Selektivität der hydrierenden Verarbeitung angestrebt. Die Wirksamkeit von Verfahren zur hydrierenden Verarbeitung von Kohlenwasserstofffraktionen mit dem Ziel der Entfernung von Heteroatomverbindungen, insbesondere Schwefelverbindungen und metallorganischen Verbindungen und der Erniedrigung des Siedebereiches, wird maßgeblich durch die Eigenschaften des jeweiligen Katalysators bestimmt. Verwendet werden vornehmlich Katalysatoren, die eine Kombination von Verbindungen der Metalle der VI. und VIII. Nebengruppe des PSE sowie Aluminiumoxid oder ein Alumosilikat als Hauptkomponente enthalten.

Während für die Hydrierung niedrigsiedender Kohlenwasserstofffraktionen, z.B. des Benzin- und Dieselölbereiches die Kombination der o.g. hydrieraktiven Komponenten mit dem oberflächenreichen Aluminiumoxid bzw. Aluminosilikat hinreichend ist, gewinnen für die Verarbeitung höhersiedender Fraktionen Porenverteilung, Form und Korngröße des Katalysators an Bedeutung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich derartige Fraktionen hinsichtlich Molekülgröße, Gehalt an Heteroverbindungen und Struktur der Verbindungen von den niedrigsiedenden Fraktionen unterscheiden.

Für die Hydrierung von zum Beispiel durch Vakuumdestillation und/oder Entasphaltierung aus Erdölrückständen gewonnenen Kohlenwasserstofffraktionen werden deshalb Katalysatoren vorgeschlagen, die eine besondere Porenstruktur aufweisen, wie unter anderem gemäß DE-OS 2330324.

Da die Diffusion der großen Moleküle in den Katalysatorkorn behindert ist, wurde die Katalysatorkorngröße zur Verbesserung des Porennutzungsgrades ständig verringert. Der Kornverkleinerung sind jedoch aus der Sicht des Reaktordruckverlustes Grenzen gesetzt, weshalb zu besonderen geometrischen Formen übergegangen wurde (z.B. US-P 3674680).

Diese Formen haben desweiteren den Vorteil eines günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen, was der Demetallisierung- wegen der geringen Eindringtiefe der Metallverbindungen in die Formlinge entgegenkommt. Trotz der mit diesen Maßnahmen erzielten Verbesserungen sind einige Nachteile des Verfahrens nicht zu übersehen. So hat sich gezeigt, daß röhrenförmige Körper (sog. Hohlstränge) zwar hydrodynamisch günstige Eigenschaften zeigen, aber bei der Katalyse dazu neigen, von innen heraus zu

verkoken. Dem Kleeblattprofil (sog. trilobes) wird in der EU-PS 8424 der Nachteil einer sogenannten Meniskusbildung im Berührungswinkel der einzelnen Blätter zugeschrieben, die ebenfalls katalytische Nachteile zur Folge hat. Das in dieser Patentschrift als Alternativlösung angegebene Sternprofil hat jedoch mit seiner mechanischen Instabilität, insbesondere der Spitzen, noch einen weiteren Nachteil. Allen bekannten Lösungsvorschlägen für Katalysator-extrudate ist gemeinsam, daß diese im Querschnitt Einkerbungen mit spitzen oder stumpfen Winkeln besitzen, durch die der Ölfilm auf der äußeren Oberfläche des Katalysators ungleichmäßig verteilt ist und daher im Katalysatorkorn die Kohlenwasserstoffmoleküle zeitlich und örtlich nicht einheitlich Gelegenheit zur Umsetzung finden.

Daraus resultiert eine mangelhafte Ausnutzung des Katalysatorkorns, die sich in geringer Aktivität, Stabilität und insbesondere in verminderter Selektivität äußert, was speziell bei angestrebten hohen Hydriergraden zu unerwünschten Nebenprodukten führt.

Mit den bisher bekannten Katalysatorformen und technisch üblichen Lösungen der Reaktorgestaltung treten insbesondere bei der Verarbeitung schwersiedender Fraktionen Probleme bei der Verteilung des Gas-Flüssigkeitsgemisches über den Reaktorquerschnitt auf, die gegenwärtig Grenzen bei den maximal möglichen Katalysatorbetthöhen, minimal möglichen Gasgeschwindigkeiten und maximal möglichen Geschwindigkeiten der flüssigen Kohlenwasserstoffphase setzen.

Gemäß AIChE Journal Vol 21, No 2, März 1975, S. 209 - 228 sind als maximale Katalysatorbetthöhen 6 - 8 m, minimale Geschwindigkeiten der wasserstoffhaltigen Gase größer 357 cm/s sowie maximale Lineargeschwindigkeiten der flüssigen Phase bezogen auf den leeren

Reaktorquerschnitt kleiner 8,3 mm/s bekannt.
Diese Begrenzungen stehen den aus wirtschaftlichen Gründen resultierenden Forderungen nach möglichst geringen Gasumlaufzeiten und hohen Flüssigbelastungen entgegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein leistungsfähiges Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen durch hydrierende Behandlung zur Erzeugung von Kraftstoff- und Heizölkomponenten sowie Rohstoffen für katalytische Spaltanlagen zu finden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen durch hydrierende Behandlung an einem formspezifischen Katalysator zwecks Erzeugung von Kraftstoff- und Heizölkomponenten sowie Rohstoffen für katalytische Spaltanlagen effektiver zu gestalten und insbesondere deren Selektivität zu erhöhen, um unerwünschten Nebenproduktenfall zu minimieren.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen durch hydrierende Behandlung an einem formspezifischen Katalysator, der aus einer Kombination von 5 - 10 Ma.-% Nickel(II)-oxid, 15 - 25 Ma.-% Molybdän(VI)-oxid und einem röntgenamorphen Aluminosilikat mit 3 - 30 Ma.-% Silicium(IV)-oxid bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 - 8 MPa, einer Temperatur von 550 - 700 K, einer Rohstoffbelastung von

1 - 10 m³/m³h und einem Gas : Produkt-Verhältnis von 80 - 1000 : 1 m³i.N./m³ durchgeführt wird, wobei erfindungsgemäß extrudierte Katalysatorpartikel mit wirbelähnlichen Querschnittsformen verwendet werden, bei denen die Begrenzungen der Querschnittsfläche durch weitgeschwungene Bögen gegeben sind und die weitgeschwungenen Bögen durch enge Bögen entgegengesetzter Krümmung miteinander verbunden sind.

Gedachte gerade Verbindungslinien verlaufen zwischen Punkten auf den weiten Bögen außerhalb des geometrischen Körpers.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Katalysatorpartikel zu verwenden, deren wirbelähnliche Querschnittsform aus drei bis vier Armen gebildet wird, die im wesentlichen von konkav gekrümmten Oberflächen begrenzt sind und einen umschreibenden Durchmesser zwischen 1,3 und 8 mm aufweisen. Die Katalysatorpartikel weisen Verhältnisse zwischen konkav und konvex gekrümmten Oberflächen im Bereich von 1 : 1 und 100 : 1 auf, wobei die Krümmungsradien der konkaven und der konvexen Oberflächen ein Verhältnis zwischen 0,5 : 1 und 20 : 1 besitzen.

Der Katalysator hat einen Makroporenanteil mit Porendurchmessern λ 20 - 60 nm von 1 - 10 % des Gesamtporenvolumens. Durch die Anwendung der formspezifischen Katalysatorpartikel unter Berücksichtigung der Katalysatoreigenschaften ist es möglich, die Lineargeschwindigkeit der flüssigen Kohlenwasserstoffphase bezogen auf den leeren Reaktorquerschnitt im Bereich von 3 mm/s bis 20 mm/s und die der Gasphase bei Standardbedingungen von 100 cm/s bis 360 cm/s einzustellen. Es können Katalysatorbett Höhen von 4 - 15 m realisiert werden.

Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäße Lösung mit der Anwendung der Katalysatorformlinge entspr. Fig. 1, 2 wird anhand der Tabelle 1 verdeutlicht.

Tabelle 1

Einsatzstoff:

Herkunft: Vakuumdestillat aus Romaschkino-Erdöl

Dichte bei 293 K = 0,910 g/cm³

Schwefelgehalt = 1,96 Ma.-%

Viskosität bei 50 °C = 19,2 mm²/s

Basischer Stickstoff = 273 mg N/l

Destillation

ASTM D2887

5 %	635 K
10 %	646 K
30 %	665 K
50 %	683 K
70 %	699 K
90 %	719 K
95 %	733 K

Versuch	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂
Katalysatortyp und Größe	Trilobe 1,6mm	Wirbel 1,6mm	Trilobe 1,6mm	Wirbel 1,6mm
Katalysatorzusammen- setzung	8 % Nickel(II)oxid, 24 % Molybdän(VI)oxid, 10 % Silizium(IV)oxid			
Katalysatorvolumen in m ³	10			20
Einsatzstoffmenge in m ³ /h	20			80
Kreislaufgasmenge in m ³ i.N./h	28000			18000
Reaktoreintritts- temperatur in K	653			673
Reaktoreintritts- druck in MPa	8,0			
Lineargeschwindigkeit der Flüssigphase, mm/s	2,77	2,77	11,11	11,11
Lineargeschwindigkeit der Gasphase, cm/s	389	389	250	250
Katalysatorbetthöhe, m	5	5	10	10
Schwefelgehalt des Gesamt-Flüssigpro- duktes in %	0,15	0,10	0,31	0,09
Basischer Stickstoff des Gesamt-Flüssigpro- duktes in mg N/l	72	27	153	31
Ausbeuten in Ma.-% bez. auf Einsatz				
Gase C ₁ - C ₄	1,4	20,1	1,6	20,1
Spaltbenzin C ₅ - 180°C	4,1	0,6	4,5	0,8
Dieselkraftstoffkom- ponente 180 - 360 °C	21,0	26,3	20,1	27,2
chemischer H ₂ -Verbrauch in Ma.-% bez. auf Einsatz	0,825	0,713	0,876	0,745

Die in Tabelle 1 spezifische hochsiedende Kohlenwasserstofffraktion wird in den Versuchen A₁, B₁, A₂ und B₂ einer hydrierenden Behandlung unterzogen.

Im Versuch A₁ wird ein bekannter Katalysatortyp bei herkömmlichen Bedingungen eingesetzt. Im Vergleich zum Versuch B₁, bei dem ein Katalysator erfindungsgemäßer Form unter sonst identischen Bedingungen wie A₁ angewandt wird, ist bereits ein deutlicher Leistungsunterschied gemessen am Entschwefelungsgrad, am Abbau basischer Stickstoffverbindungen, am Gas- und Spaltbenzinaanfall und am Wasserstoffverbrauch zu verzeichnen. In Situationen, wo mit begrenzter Wasserstoffmenge eine möglichst hohe Ausbeute an Dieselkraftstoffkomponente und möglichst geringe Gas- und Spaltbenzin- ausbeuten angestrebt werden, wird somit den Ergebnissen des Versuches B₁ im Vergleich zu A₁ der Vorrang zu geben sein. Besonders vorteilhaft ist jedoch die Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung entsprechend Versuch B₂, bei dem außer einer neuen Katalysatorform bisher nicht praktizierte Bedingungen, die die Kostenaufwendungen für diese Verfahren spürbar reduzieren, angewandt werden. Unter diesen Bedingungen vergrößert sich der Leistungsunterschied sehr deutlich, wie der Vergleich der Versuchsergebnisse A₂ und B₂ zeigt. Als ein weiterer sehr oft bedeutender Vorteil der Lösung B₂ ist der nicht unerheblich höhere Raffinationsgrad der Fraktion 360 °C +.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erniedrigung des Siedebereiches hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen durch hydrierende Behandlung an einem formspezifischen Katalysator, der aus einer Kombination von 5 - 10 Ma.-% Nickel(II)-oxid, 15 - 25 Ma.-% Molybdän(VI)-oxid und einem röntgenamorphen Alumosilikat mit 3 - 30 Ma.-% Silicium(IV)-oxid bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 - 8 MPa, einer Temperatur von 550 - 700 K, einer Rohstoffbelastung von 1 - 10 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}$ und einem Gas : Produkt-Verhältnis von 80 bis 1000 : 1 $\text{m}^3\text{i.N.}/\text{m}^3$ gekennzeichnet dadurch, daß extrudierte Katalysatorteilchen mit wirbelähnlichen Querschnittsformen angewandt werden, wobei die Begrenzungen der Querschnittsfläche durch weitgeschwungene Bögen gegeben sind und die weitgeschwungenen Bögen durch enge Bögen miteinander verbunden sind.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die wirbelähnliche Querschnittsform der Katalysatorteilchen aus drei bis vier Armen gebildet wird, diese Katalysatorteilchen im wesentlichen von konkav gekrümmten Oberflächen begrenzt sind

und einen umschreibenden Durchmesser zwischen 1,3 und 8 mm aufweisen.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß Katalysatorpartikel eingesetzt werden, bei denen das Verhältnis der konkav zu den konvex gekrümmten Oberflächen zwischen 1 : 1 und 100 : 1 liegt und die Krümmungsradien der konkaven und der konvexen Oberflächen ein Verhältnis von 0,5:1 bis 20 : 1 aufweisen.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3 gekennzeichnet dadurch, daß der Makroporenanteil des Katalysators mit Porendurchmessern $> 20 - 60 \text{ nm}$ 1 - 10 % des Gesamtporenvolumens beträgt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

239783

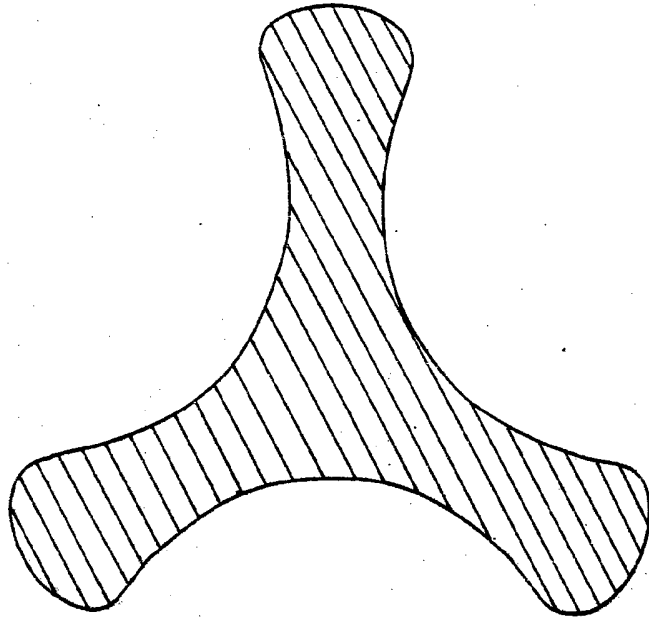


Fig. 1

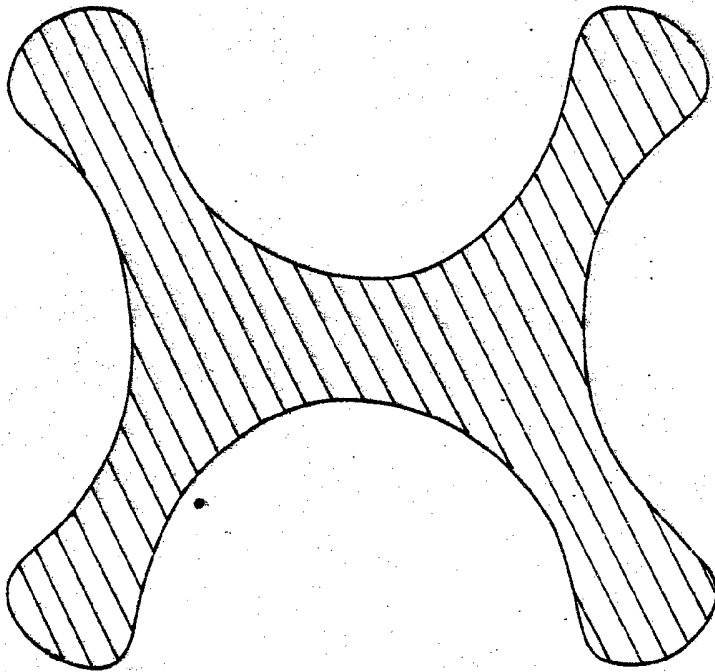


Fig. 2