



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

155 696

Int.Cl.³

3(51) C 10 G 31/12

C 10 G 13/02

MIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(1) WP C 10 G/ 219 390 (22) 03.03.80 (45) 30.06.82

- (1) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;
 (2) KOCKERT, MARKUS,DR. DIPL.-CHEM.;LORENZ, KRISTIAN,DIPL.-CHEM.;
 HIEKE, WOLFGANG,DR. DIPL.-CHEM.;HERGETH, HEINZ,DIPL.-CHEM.;DD;
 DZINGEL, GERHARD,DIPL.-CHEM.;BAUCH, JOACHIM,DR. DIPL.-CHEM.;LIMMER, HEINZ,DIPL.-CHEM.;
 GENTZSCH, HERBERT,DR. DIPL.-ING.;DD;
 (3) siehe (72)
 (4) DIPL.-CHEM. WERNER LEWNA, VEB PCK SCHWEDT, DIREKTIONSBEREICH FORSCHUNG UND
 ENTWICKLUNG, ABT, S.U.L., 1330 SCHWEDT/ODER

54) HERSTELLUNG VON HOCHOKTANIGEN FLUESSIGEN KOMPONENTEN FUER VERGASERKRAFTSTOFF

57)Die Erfindung betrifft die Herstellung von hochoktanigen fluessigen Komponenten fuer Vergaserkraftstoffe und Biomasse.Sie kann in der erdoelverarbeitenden Industrie angewendet werden. Ziel der Erfindung ist es, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hochoktanigen Komponenten fuer Vergaserkraftstoffe aus hoehersiedenden, -paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen bei einer zusaeztlichen stoffwirtschaftlichen Nutzung der Einsatzfraktionen zur Verfuegung zu stellen. Es wird die Aufgabe geloest, bei guenstiger Ausbeute an fluessigen Spaltprodukten im Siedebereich hochoktanige Vergaserkraftstoffkomponenten bei geringer Koksbildung auf dem Katalysator zu gewinnen.Das Wesen der Erfindung besteht darin,daß die hochoktanigen Komponenten,vorzugsweise aus Erdpetroleum, Dieseloel, Gasoel und Vakuumdestillaten, dadurch hergestellt werden, daß sie 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. Danach wird die biologisch teilentparaffinierte Kohlenwasserstofffraktion einer Saeurewaesche mit Phosphorsaure, einer Laugewaesche mit Ammoniumhydroxidloesung und Wasserwaeschen unterworfen und bei Temperaturen von 623 bis 773 K, Druetzen von 3 bis 12 MPa und einer Katalysatorenbelastung von 0,3 bis 3,5 V/Vh unter Einsatz ueblicher Hydrocrackkatalysatoren eine Hydrocracking durchgefuehrt.

Titel der Erfindung

Herstellung von hochoktanigen flüssigen Komponenten für
Vergaserkraftstoffe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochoktanigen flüssigen Komponenten für Vergaserkraftstoffe 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 hochoktanigen Benzinfraktionen oder hochoktanigen Komponenten für Vergaserkraftstoffe bekannt.

Günstige Ausbeuten an hochoktanigen 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 aus dem Verfahren resultierenden Produkte verursachen.

Die fortgeschrittene thermische Crackung, die bis zur Petrolkoksbildung geführt wird, ergibt weniger hohe Olefinanteile in den Benzinfraktionen.

Von der Seite der stoffwirtschaftlichen Nutzung von Erdölbestandteilen her, ist es für viele Raffinerien unerwünscht, Petrolkoks zu erzeugen.

Katalytische Verfahren liefern Benzinfraktionen, die über eine günstige Lagerstabilität und günstige Oktanzahlen verfügen. Die Laufzeit der Katalysatoren und die erreichbare Ausbeute an Aromaten und Hydroaromaten, die günstige Oktanzahlen besitzen, hängen in hohem Maße von der Qualität der Einsatzprodukte ab. Hohe n-Paraffingehalte im Einsatzprodukt erlauben hohe Konversionen.

Die Absenkung des n-Paraffingehaltes im Einsatzprodukt bewirkt eine Verminderung der vorher möglichen Konversion bei gleichzeitig niedriger Aromatenbildung. Durch Verschärfung der Parameter des Hydrosplaltprozesses wird eine Erhöhung der Aromatenbildung bei gleichzeitig und verhältnismäßig hohem Koks- und Gasanfall infolge Katalysatorschädigung durch unerwünschte Ablagerungen auf dem Katalysator erreicht. Die Standzeit der Katalysatoren verringert sich bedeutend.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, welches bei einer günstigen Ausbeute an flüssigen Spaltprodukten im Benzinsiedebereich die Gewinnung einer hochoktanigen Vergaserkraftstoffkomponente mit einem günstigen Aromaten- und Hydroaromatengehalt bei geringer Koksbildung auf dem Katalysator gestattet.

Überraschend wurde gefunden, daß die Gewinnung derartiger Vergaserkraftstoffkomponenten bei einer gleichzeitig günstigen Ausbeute an flüssigen Spaltprodukten im Benzinsiedebereich und einer geringen Koksbildung auf dem Crackkatalysator aus höhersiedenden, n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen, insbesondere Petroleum, Dieselöl, Gasöl und Vakuumdestillaten, in Kombination mit einer Biomasseherstellung möglich ist, wenn diese n-paraffinhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen einer biologischen Teilentparaffinierung derart unterworfen, 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 Wäschen mit Säure, Lauge und Wasser und Hydroentschwefelung, vorzugsweise in der Art und Reihenfolge Wasserwäsche, Säurewäsche mit Phosphorsäure, Laugewäsche mit Ammoniumhydroxidlösung, Wasserwäsche und Hydroentschwefelung, unterworfen.

Im Anschluß daran wird unter Einsatz des derart behandelten Produktes bei einer Temperatur von 623 K bis 773 K, einem Druck von 3 bis 12 MPa, einer Katalysatorbelastung von 0,3 bis 3,5 V/Vh und unter Einsatz industriell gebräuchlicher Katalysatoren die Hydrocrackung durchgeführt.

Im Ergebnis dieser Crackung entstehen in günstiger Menge flüssige, aromaten- und hydroaromatenreiche Fraktionen im Benzinsiedebereich.

Diese Fraktionen können nachfolgend unter technisch üblichen Bedingungen reformiert werden.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gestattet es, n-Paraffine bis zu einem gewünschten Grad zu entfernen. Auf diese Weise ist es möglich, Einsatzprodukte und Einsatzkomponenten mit einem für die katalytische Hydrocrackung anzustrebenden 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 Hydrocrackung die für eine Gewinnung aromaten- und hydroaromatenreicher Benzinfraktionen notwendigen Verfahrensparameter gewählt werden können, ohne daß eine starke Koksbildung eintritt. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Kohlenwasserstofffraktion vor Eintritt in die Hydrocrackung ein bedeutender Teil der harz- und koksbildenden Substanzen entzogen.

Durch die Reformierung der Fraktionen im Benzinsiedebereich unter technisch üblichen Bedingungen wird ein weiterer, beträchtlicher Oktanzahlanstieg erzielt.

Anwendungsbeispiel

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 Waschen mit Wasser, mit konzentrierter Phosphorsäure, mit Ammoniumhydroxidlösung und mit salzarmem Wasser unterworfen.

Das teilentparaffinierte, gereinigte Dieselöl hatte einen Schwefelgehalt von 1,04 Ma. %.

In Vorbereitung der Hydrocrackung wurde eine Hydorraffination zur Absenkung des Schwefelgehaltes durchgeführt. Das derart behandelte Produkt (Einsatzprodukt für die Hydrocrackstufe) hatte die nachfolgenden Kenndaten:

Dichte (293 K)	0,837 g/ml
Siedeanalyse: SB	505 K
10 Vol. %	528 K
50 Vol. %	559 K
90 Vol. %	621 K
SE	641 K

n-Paraffingehalt	9,3 Ma. %
Schwefelgehalt	0,04 Ma. %

Dieses Produkt wurde in einer kontinuierlich arbeitenden kleintechnischen Apparatur unter den nachfolgenden Bedingungen und unter Anwendung eines großtechnisch üblichen Katalysators, der aus einem Gemisch hochaktiver Raffinationskomponenten mit einem dekarbonisierten Zeolith vom Faujasit - Typ mit Anteilen von Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodensystems besteht, der hydrokatalytischen Crackung unterworfen:

Reaktionstemperatur	673 - 695 K
Druck	7 MPa
Gas-Produkt-Verhältnis	1500 : 1 Nm ³ /m ³
Belastung	1, 2 und 3 V/Vh

Die hydrokatalytische Crackung führte bei den verschiedenen Belastungen zu folgendem Ergebnis:

Versuch Nr.		1	2	3
Temperatur	(K)	681	680	687
Belastung	(V/Vh)	3,0	2,0	1,0
Flüssigausbeute	(Ma. %)	84	72	63
Konversion	(Vol. %)	41	53	75
Hydrospaltabstreifer				
Dichte b. 293 K	(g/ml)	0,778	0,752	0,765
Viskosität b. 293 K	(cSt)	1,48	1,05	1,06
Schwefelgehalt	(Ma. %)	0,007	0,006	0,001
Siedebeginn	(K)	305	303	301
10 Vol. %	(K)	340	326	329
50 Vol. %	(K)	499	421	442
90 Vol. %	(K)	597	579	578
Siedeende	(K/Vol. %)	611/93	607/96	605/97

Die erhaltenen Hydrocrackabstreiferprodukte wurden in die Benzin- und Dieselölkomponenten getrennt. Die Ausbeuten und Qualitätskenndaten der Benzinkomponenten sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Produkt aus Versuch		1	2	3
Benzinkomponente				
(95 Vol. % destillieren bei):	(K)	453	453	453
Ausbeute				
(bezogen auf Hydrospaltabstreifer):	(Ma. %)	39,5	60,2	52,7
Dichte b. 293 K	(g/ml)	0,750	0,744	0,746
Siedeanalyse				
Siedebeginn	(K)	309	311	308
10 Vol. %	(K)	334	333	329
50 Vol. %	(K)	381	377	379
90 Vol. %	(K)	442	436	447
Siedeende	(K/Vol. %)	501/98	508/87,5	500/98
Schwefelgehalt	(Ma. %)	0,0013	0,007	0,0017

219 390

7
- 2 -

Produkt aus Versuch		1	2	3
Gruppenanalyse:				
Aromaten	(Vol. %)	36,0	34,5	33,2
Olefine	(Vol. %)	2,7	2,5	3,1
Naphthene	(Vol. %)	15,4	15,4	14,5
Paraffine	(Vol. %)	45,9	47,6	49,2
ROZ		83,2	82,8	81,1
MOZ		79,6	78,1	77,0

Unter Verwendung eines Multimetallkatalysators wurde durch Reformierung der Benzinfraktionen des Hydrocrackabstreifers eine weitere Oktanzahlverbesserung (ROZ) von 14 bis 18 Punkten erreicht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Komponenten für Vergaserkraftstoffe 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 in an sich bekannter Weise einer Behandlung durch Waschen mit Säure, Lauge und Wasser und Hydroentschwefelung, vorzugsweise in der Art und Reihenfolge Wasserwäsche, Säurewäsche mit Phosphorsäure, Laugewäsche mit Ammoniumhydroxidlösung, Wasserwäsche und Hydroentschwefelung, unterworfen wird und daß danach bei einer Temperatur von 623 K bis 773 K, einem Druck von 3 MPa bis 12 MPa, einer Katalysatorbelastung von 0,3 V/Vh bis 3,5 V/Vh und unter Einsatz industriell üblicher Hydrocrackkatalysatoren eine Hydrocrackung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die aus der Crackung resultierenden Fraktionen im Benzin-siedebereich einer Reformierung unterworfen werden.