



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006079**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze ter bereiding van alkenen en aromaten door kraken.**

⑤1 Int.Cl³: C10G69/06.

⑦1 Aanvrager: Coal Industry (Patents) Limited te Londen.

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006079.

②2 Ingediend 6 november 1980.

③2 Voorrang vanaf 9 november 1979.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7938835 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 29.556

Werkwijze ter bereiding van alkenen en aromaten door
kraken.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van waardevolle alkenen en aromaten uit van kool afkomstige toevoeren.

Alkenen worden tegenwoordig bereid uit aardolienafta, 5 vloeibaar aardoliegas of lichte koolwaterstofgassen zoals ethaan of propaan. In het geval van lichte koolwaterstofgassen zijn de opbrengsten aan etheen enz. groot, maar de opbrengsten aan aromaten zijn gering. Een petroleumnafta, die in hoofdzaak alkaanachtig is en verbindingen met 5 10 tot 10 koolstofatomen bevat, geeft opbrengsten aan aromaten die voldoende hoog zijn om processen op basis van nafta tot een hoofdbron van aromaten te maken.

De werkwijze ter bereiding van alkenen en aromaten uit aardolienafta houdt de thermische kalking of de kra- 15 king met stoom in bij temperaturen in het traject van 830 tot 1000°C gedurende korte verblijftijden in de orde-grootte van seconden. De voortgebrachte gasvormige alkenen bevatten ethynen en diënen, die selectief gehydrogeneerd moeten worden over edelmetalkatalysatoren. De vloeibare 20 produkten uit de kraakinrichting, bekend als pyrolyse-benzine bevatten aanzienlijke hoeveelheden gom-voorprodukten, die selectief gehydrogeneerd moeten worden voor extractie van de aromaten of voor gebruik als motorbrandstof.

Er bestaan tegenwoordig wereldwijde te-korten aan 25 aardolienafta en lichte koolwaterstoffen, waaruit alkenen en aromaten bereid worden, en de prijzen zijn aanzienlijk toegenomen. Alternatieve bronnen van toevoeren zijn vereist om het te kort aan aardolietoevoeren te vervangen. Het doel van de onderhavige uitvinding is een werkwijze te 30 verschaffen, waarbij lagere alkenen bereid kunnen worden in opbrengsten, die soortgelijk zijn aan die uit aardolie-nafta's en waarbij aromaten bereid kunnen worden in opbrengsten, die de opbrengsten verkregen uit alkaanachtige koolwaterstoffen afgeleid van aardolie te boven gaan.

35 De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze

8006079

voor de bereiding van alkenen en aromaten uit van kool afgeleide produkten, welke werkwijze

- a) 5 hydrogenering over een hydrogeneringskatalysator van een van kool afkomstige oliefractie, die kookt in het traject van 170 tot 300°C, welke fractie ten minste 90 % veelkernige koolwaterstoffen bevat en een grote hoeveelheid naftenen omvat en geen wezenlijke hoeveelheid mineraal produkt bevat, waarbij een gehydrogeneerde olie verkregen wordt, die in hoofdzaak volledig verzadigd is,
- 10 b) het eventuele strippen van de gehydrogeneerde olie van lichte produkten, die koken beneden 170°C en
- c) 15 het kraken van het gehydrogeneerde olieprodukt van trap a) of trap b) voor het voortbrengen van een produkt, dat alkenen en vloeibare eenkernige aromaten bevat, omvat.

De van kool afgeleide oliefractie als uitgangsprодукt is bij voorkeur het produkt van de hydrokraking van een van kool afgeleide olie, hoewel andere van kool afgeleide uitgangsprодукten met equivalente eigenschappen gebruikt kunnen worden. Bij voorkeur wordt de van kool afgeleide olie verkregen door extractie van een kool onder toepassing van een vloeibaar oplosmiddel of een gasvormig oplosmiddel; dergelijke extractiemethoden zijn bekend. Niet-opgeloste 25 kool en minerale bestanddelen worden vervolgens afgescheiden, op geschikte wijze door filtratie of centrifugeren, aangezien het gehalte minerale bestanddelen van kool de hydrobehandelingskatalysatoren vergiftigd. De kool kan een bitumineuze kool of bruinkool of ligniet zijn. De van kool 30 afkomstige olie kan echter van een andere bron zijn dan van direkte koolextractie. De olie kan bijvoorbeeld een olie zijn van de pyrolyse of hydropyrolyse van kool of een fractie daarvan, of kan een olieprodukt of bijproductstroom of fractie van een koolomzettingsproces zijn.

35 De katalytische hydrokraking van van kool afkomstige oliën is in de techniek voorgesteld. Geschikte katalysatoren zijn die van het type Co of Ni of Mo of W sulfiden, of een combinatie daarvan, op een katalysatordrager, die γ -aluminiumoxide, klei, actieve kool, zinkoxide, magnesium-oxide, aluminosilicaten, siliciumoxide, chroomoxide enz. 40

8006079

kan zijn. Een aantal hydrokraakkatalysatoren van dit type zijn in de handel verkrijgbaar. De omstandigheden zijn bij voorkeur gekozen om een olie te geven, die kookt tussen 50 en 450°C, met minder dan 15 gew.% kokend boven 450°C.

- 5 Het is noodzakelijk de hydrogekraakte olie te fractioneren voor het selecteren van een fractie die geschikt is voor verdere verwerking volgens de uitvinding. De fractiepuntten moeten binnen het traject van 170 tot 300°C zijn en zijn doelmatig 180 tot 300°C of 180 tot 250°C.
- 10 Bij trap a) kan de hydrogeneringskatalysator een metaalsulfide zijn van groep VI B of groep VIII B van het periodieke systeem en kan identiek zijn aan of verschillen van de hydrokraakkatalysator zoals hiervoor vermeld. Ook kan de hydrogeneringskatalysator een op een drager aangebrachte edelmetalkatalysator (bijvoorbeeld Pt, Pd, Rh, Ru) of een op een drager aangebrachte edelmetalsulfidekatalysator zijn. Hydrogeneringsomstandigheden worden gekozen volgens de gebruikte katalysator, maar zullen in het algemeen binnen een temperatuurtraject van 350 tot 450°C en een waterstofdruktraject van 5000 tot 75.000 kPa, bij voorkeur 18.000 tot 23.000 kPa zijn. Waterstofconcentraties zijn doelmatig in het traject van 40 tot 97 %, bij voorkeur 85 tot 95 %, hetgeen afhankelijk is van de waterstofbron. Vloeistof-ruimtesnelheden zijn doelmatig in het traject van 0,1 tot 8,0 h⁻¹, bij voorkeur 0,4 tot 1,0 h⁻¹.

25 Het gehydrogeneerde olieprodukt wordt bij voorkeur gestript van de kleine hoeveelheid lager kokende fracties verkregen tijdens de hydrogenering, door fractionering ter verwijdering van produkt, dat beneden 170°C kookt, bij voorkeur ter verwijdering van produkt, dat beneden 180°C kookt. De verkregen toevoer wordt vervolgens gekraakt, op doelmatige wijze in een geschikte stoom of thermische kraakinrichting. De kraaktemperatuur is doelmatig 800 tot 1000°C en de dampverblijftijd is doelmatig 0,1 tot 2 seconden. Het produkt bevat alkenen met 2 tot 4 koolstofatomen, die op bekende wijze worden afgescheiden van de produktvloeistof en worden gescheiden in etheen-, propen-, buteen- en butadiëenstromen. Elke stroom wordt vervolgens gezuiverd van diënen en ethynen door selectieve hydrogenering op bekende wijze. Aromaten kunnen eveneens worden af-

gescheiden uit de produktvloeistof en op bekende wijze worden gezuiverd voor het verkrijgen van benzeen, tolueen en xylenen plus andere eenkernige aromaten.

- Naast het verschaffen van een nieuwe toevoer en een
 5 werkwijze voor de bereiding van alkenen en aromaten, biedt de uitvinding het voordeel dat de concentratie van moeilijke diënen en ethynen in de produktstromen van alkenen lager kunnen zijn dan de concentraties, die typerend zijn voor alkeenstromen bereid uit aardoliefracties.
- 10 Gevonden werd dat de fractie van 170 tot 300°C van hydrogekraakte koololie vrijwel uitsluitend bestaat uit tweekernige verbindingen zoals naftalenen, tetralinen en decalienen en hun met alkyl gesubstitueerde derivaten. Wanneer deze olie direkt wordt gekraakt werd slechts we-
 15 nig opbrengst aangetroffen van alkenen en eenkernige aromaten en het hoofdprodukt was ongewenst naftaleen. Gevonden werd dat een verdere hydrogenering van de hydrogekraakte olie essentieel was voor de omzetting van de naftalenen en tetralienen tot decalienen, die kraken tot de gewenste
 20 produkten in grotere opbrengsten.

Het strippen van lichtere fracties voor het kraken verwijderd niet alleen eenkernige en lichtere produkten, die lage opbrengsten aan alkenen geven, maar geven eveneens fracties die koken in het traject van 80 tot 170°C of
 25 80 tot 180°C, die waardevol zijn voor andere toepassingen, zoals reformer-toevoer voor aromatenbereiding en benzine.

De uitvinding kan vollediger begrepen worden onder verwijzing naar het bijgevoegde schematische stromingsdiagram, dat een werkwijze volgens de uitvinding toelicht
 30 en de bereiding van koololie omvat door vloeistofextractie van kool onder toepassing als oplosmiddel van een kringloopolie, die bij de werkwijze wordt voortgebracht. Aan gezien de afzonderlijke eenheidsprocessen geen moeilijkheid voor de deskundige opleveren, worden deze niet gede-
 35 tailleerd beschreven, maar zijn volgens de voorafgaande beschrijving van de werkwijze van de uitvinding.

Ruwe kool wordt aan de werkwijze toegevoerd als stroom A en gemengd met oplosmiddelolie, die de + 300°C fractie is van de destillatiekolom/scheidingsinrichting 3. Het olie-
 40 koolmengsel wordt ontsloten door verhitting in een ont-

sluitingsinrichting, die in algemene zin is aangegeven door 1. Gassen met 1 tot 4 koolstofatomen gevormd tijdens de ontsluiting worden afgevoerd als stroom B en residuen, die as en niet-opgeloste kool bevatten worden gefiltreerd en verwijderd als stroom C. De filtraatkoololie, stroom D, wordt naar een katalytische hydrokraakinrichting 2 geleid, die gevoed wordt met aanvullende waterstof E naast in kringloop gebrachte waterstof vanaf een latere trap bij de werkwijze. Het produkt van de hydrokraakinrichting wordt tezamen met een + 300°C fractie K toegevoerd aan de destillatiekolom/scheidingsinrichting 3. Uit de scheidingsinrichting 3 worden gassen met 1 tot 5 koolstofatomen afgevoerd als stroom F, - 180°C vloeistoffen, die grotendeels eenkernige aromaten bevatten, worden verwijderd als stroom I, de gewenste kraaktoevoer, die een fractie is van 180 - 300°C wordt afgevoerd als stroom H en de + 300°C fractie wordt in kringloop gebracht, zoals vermeld, als stroom G.

Stroom H wordt toegevoerd aan een katalytisch hydrobehandelingsreservoir 4 tezamen met waterstof (E). Het gehydrogeneerde produkt gaat naar een destillatiekolom/scheidingsinrichting 5, waarin het gescheiden wordt in een lichte fractie (-180°C), die wordt toegevoegd aan stroom I, en een 180 - 300°C fractie J, die geleid wordt naar een thermische kraakinrichting 6. Het produkt van de kraakinrichting wordt geleid naar een andere destillatiekolom/scheidingsinrichting 7, waaraan een aantal stromen worden onttrokken. Stroom Q, die methaan en niet gebruikte waterstof bevat, wordt in kringloop gebracht en gemengd met de verse waterstoftoevoer naar de hydrokraakinrichting 2. Stromen L, M en N, die respectievelijk etheen, propeen en butenen bevatten, worden door de selectieve hydrogeneringsinrichtingen 8, 9 en 10 gevoerd om ethyn en dieen verontreinigingen te hydrogeneren.

Stroom P, die aromaten met 6 tot 9 koolstofatomen bevat, wordt eveneens selectief gehydrogeneerd in reservoir 11 ter verwijdering van niet-aromatische onverzadigdheden. Het bodemprodukt, dat bij + 180°C kookt, wordt verwijderd als stroom K en ^{stroom-}opwaarts in kringloop van de hydrokraakinrichting 2 gebracht en gemengd met de toevoer naar de eerste destillatiekolom/scheidingsinrichting 3.

Voorbeeld

Een koolextractolie werd aan een hydrokraakbehandeling onderworpen in een hydrokraakeenheid op kleine schaal en het onzuivere produkt werd gefractioneerd, waarbij fracties 5 verkregen werden kokende in de trajecten 170 tot 250°C en 250 en 300°C. Monsters respectievelijk geïdentificeerd als A en C werden uit deze fracties genomen. Andere monsters van elke fractie werden gehydrogeneerd over een gesulfi-deerde in de handel verkrijgbaar kobalt-molybdeen op alumi- 10 niumoxide-katalysator bij 435°C en een vloeistofruimtesnelheid van 0,5 h⁻¹. De gehydrogeneerde produkten werden opnieuw gefractioneerd, waarbij fracties verkregen werden die kookten in het traject van 170 tot 250°C en 250 tot 300°C en monsters, respectievelijk geïdentificeerd als B en D 15 werden uit deze fracties genomen. De samenstelling van de monsters A tot D zijn in tabel A opgenomen.

Tabel A

Samenstelling van an kool afgeleide oliën

Voorbeeld	A	B	C	D
kooktraject (°C)	170°- 250°	170°- 250°	250°- 300°	250°- 300°
2de hydrogenering	neen (%)	ja (%)	neen (%)	ja (%)
gesubstitueerde deca- lienen dicyclohexyl }	28,5	95,5	23,7	90,7
mono-cyclo-alkenen alkylbenzenen }	0,1	2,3	0,2	2,4
gesubstitueerde tetra- lienen cyclohexyl- benzeen }	47,9	2,1	30,9	5,1
dihydroxynaftalenen	7,7	0,1	11,7	1,8
naftalenen	10,7	0,1	16,2	0,1
difenyl/acenafteen	3,3	0,1	8,4	0,1

Zoals uit de voorafgaande tabel blijkt hebben de monsters A en C een hoge concentratie aan alkyltetralienen, terwijl B en D grotendeels alkyldecalienen zijn.

20 De vier monsteroliën werden thermisch gekraakt in een laboratorium-kraakinrichting onder de in tabel B aangegeven omstandigheden, welke tabel tevens het kraakpatroon voor de gekraakte oliën laat zien. Uit tabel B blijkt, dat er een toegenomen opbrengst aan etheen is uit de gehydro-

8006079

geneerde oliën B en D.

Tabel B

Kraakpatronen voor van kool afgeleide oliën

Voorbeeld	A	B	C	D	SRN ⁺
kraaktempera- tuur (°C)	860	860	860	860	810
verblijftijd (sec.)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
CH ₄	6,4	12,0	5,5	10,8	12,8
C ₂ H ₄	9,1	23,1	7,5	21,5	29,3
C ₂ H ₆	1,0	1,5	0,8	1,7	3,4
C ₃ H ₆	3,5	8,0	2,8	10,7	15,4
C ₃ H ₈					0,5
C ₄ H ₆					5,7
C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀					5,4
C ₂ H ₂	0,1	0,4	0,1	0,3	-
benzeen	3,5	17,1	2,5	13,5	5,2
tolueen	1,9	5,3	1,3	5,1	4,7
m + p-xyleen	1,7	3,0	1,1	2,8	2,1
o-xyleen					
ethylbenzeen	-	-	-	-	0,6
totaal BTX	7,1	25,4	4,9	21,4	13,7
naftalenen	31,4	5,9	24,2	7,8	-
andere produkten*	11,5	3,3	19,6	5,0	-

* omvat indeen, difenyl, acenaftyleen, fluoreen,
fenantreen/antraceen

+ SRN - direkte aardolienafta (initieel kookpunt - 170°C)

- 5 Een verdere proef werd uitgevoerd door toevoer te lei-
den door de laboratorium-kraakinrichting bij 40 ml/min.,
bij een kraaktemperatuur van 800°C en gehydrogeneerde kool
middelsoort olie, zoals gespecificeerd in de onderhavige
uitvinding, werd vergeleken met een aardolie-gasoliemengsel
10 van hetzelfde kooktraject. Etheenopbrengsten waren 17,81 %
voor de koololie en 21,83 % voor de gasolie; totaal BTX,
inclusief ethylbenzeen, opbrengsten waren 20,54 % voor de
koololie en 9,29 % voor de gasolie.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter bereiding van alkenen en aromaten door kraking, m e t h e t k e n m e r k, dat men een kraakolietoevoer bereidt door hydrogenering over een hydrogeneringskatalysator van een van kool afgeleide oliefractie, die kookt binnen het traject van 170 tot 300°C, welke fractie ten minste 90 % veelkernige koolwaterstoffen bevat en een overwegende hoeveelheid naftenen omvat en geen wezenlijke hoeveelheid minerale bestanddelen bevat, waarbij een gehydrogeneerde olie verkregen wordt, die praktisch volledig verzadigd is, en eventueel uit de gehydrogeneerde olie afstrippen van een lichte fractie, die kookt beneden 170°C voorafgaande aan het kraken, waarbij een produkt verkregen wordt, dat alkenen en vloeibare eenkernige aromaten bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men als van kool afgeleide oliefractie het produkt toepast van de hydrokraking van een extract van kool door vloeistof of gas extractie na afscheiding van niet-opgeloste kool en minerale bestanddelen.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat men als hydrogeneringskatalysator een metaalsulfide van groep VIB en/of VIIIB van het periodieke systeem of een edelmetaal of edelmetaaalsulfide toepast.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t k e n m e r k, dat men de hydrogenering uitvoert bij een temperatuur van 350 tot 450°C.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 4, m e t h e t k e n m e r k, dat men de hydrogenering uitvoert bij een watetstofdruk in het traject van 5000 tot 75.000 kPa.

6. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 5, m e t h e t k e n m e r k, dat men een waterstofconcentratie toepast in het traject van 40 tot 97 %.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 6, m e t h e t k e n m e r k, dat men de kraking uitvoert bij een temperatuur van 800 tot 1000°C.

8. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 7, m e t h e t k e n m e r k, dat men een dampverblijftijd in de kraakinrichting toepast van 0,1 tot 2 seconden.

9. Alkeen of vloeibaar eenkernig aromaats verkregen volgens een werkwijze van een of meer van de conclusies 1-8.

8006079

* * * * *

8006079

