

PATENTCHRIFT 140 870

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

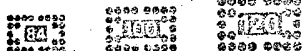
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 870	(44)	02.04.80	Int. Cl. ³ 3(51) C 10 G 69/04
(21)	AP C 10 G / 210 069	(22)	21.12.78	
(31)	862 846 967 416	(32)	21.12.77 07.12.78	(33) US

(71) siehe (73)
(72) Quick, Leonard M.; Hensley jr., Albert L., US
(73) Standard Oil Company, Chicago, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Spaltung eines schweren Kohlenwasserstoffstroms

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrobehandlung und Spaltung eines Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthaltenden schweren Kohlenwasserstoffstroms. Erfindungsgemäß wird der Kohlenwasserstoffstrom in einer Hydrobehandlungszone unter Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, bestehend aus Molybdän, Chrom, deren Oxiden, Sulfiden oder deren Mischungen auf einem großporigen katalytisch aktiven Aluminiumoxid behandelt. Molybdän liegt dabei in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, berechnet als MoO_3 , Chrom von 5 bis 20 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 vor. Vorteilhafterweise kann auch Kobalt zu 0,1 bis 5 Gew.-%, berechnet als CoO vorhanden sein. Der Katalysator hat ein Porenvolumen von 0,4 bis 0,8 ccm/g, eine spezifische Oberfläche von 150 bis 300 m^2/g sowie einen Porendurchmesser von 100 bis 200 Å. Erfindungsgemäß wird mindestens ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators, gegebenenfalls nach Zugabe eines Gasöls unter Bildung von Benzin und Destillaten in verbesserten Ausbeuten katalytisch gespalten.



210 069 - 1 -

Verfahren zur Hydrobehandlung und Spaltung eines schweren Kohlenwasserstoffstroms

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Hydrobehandlung und Spaltung eines Metalle, Asphaltine, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthaltenden schweren Kohlenwasserstoffstroms.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher für das katalytische Cracken von schweren Kohlenwasserstoffströmen mit einem Gehalt von Metallen, Asphaltenen, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen, die die Crackkatalysatoren schädlich beeinflussen und die, wenn sie nicht in geeigneter Weise behandelt werden, den katalytischen Crackvorgang beeinträchtigen würden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist gut bekannt, daß verschiedene Organometallverbindungen und Asphaltene in rohem Erdöl und anderen schweren Erdölkohlenwasserstoffströmen, wie Erdölkohlenwasserstoffrest, Kohlenwasserstoffströmen, die von Teersand abstammen, und Kohlenwasserstoffströmen, die von Kohle abstammen, enthalten sind. Die Metalle, die in solchen Kohlenwasserstoffströmen am häufigsten gefunden werden, sind Nickel,

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 2 -

Vanadium und Eisen. Diese Metalle sind bei verschiedenen Erdölraffiniervorgängen, wie bei der Hydrospaltung, der Hydrosulfurisierung und der katalytischen Spaltung, schädlich. Die Metalle und Asphaltene verursachen ein interstitielles Verstopfen der Katalysatorschicht und verkürzen die Katalysatorgebrauchsdauer. Die verschiedenen Metallabscheidungen auf dem Katalysator vergiften oder entaktivieren den Katalysator. Weiterhin verschlechtern die Asphaltene die Entsulfurisierung der Kohlenwasserstoffe. Wird ein Katalysator, wie ein Entsulfurisierungskatalysator oder ein Fließbettspaltungskatalysator, einer Kohlenwasserstofffraktion ausgesetzt, die Metalle und Asphaltene enthält, wird der Katalysator schnell entaktiviert und eine vorzeitige Entfernung aus dem besonderen Reaktor und ein Ersatz durch neuen Katalysator sind erforderlich.

Obgleich Verfahren für die Hydrobehandlung von schweren Kohlenwasserstoffströmen einschließlich, aber nicht beschränkt, für schwere Rohmaterialien, reduzierte Rohmaterialien und Erdölkohlenwasserstoffrückstände bekannt sind, sind die Verwendung von katalytischen Verfahren mit stationärer Schicht für die Umwandlung der Beschickungsmaterialien ohne wesentliche Asphaltenausfällung und Reaktorverstopfung und mit wirksamer Entfernung der Metalle und anderer Verunreinigungen, wie Schwefelverbindungen und Stickstoffverbindungen, nicht so üblich. Obgleich die schweren Teile der Kohlenwasserstoffströme einmal als Niedrigqualitätsbrennstoff oder als Quelle für asphaltische Materialien verwendet werden konnten, erfordern die politischen und wirtschaftlichen Bedingungen heute, daß diese Materialien zur Vermeidung von Umweltschäden und zur Erzeugung

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 3 -

eines größeren Anteils verwertbarer Produkte aus solchen Beschickungsmaterialien hydrobehandelt werden.

Gut bekannt ist, daß Erdölkohlenwasserstoffströme hydrobehandelt werden können, d.h. hydroentsulfurisiert, hydrodesulfurisiert, hydrodenitrogeniert (unter Einfluß von Wasserstoff vom Stickstoff befreit) und/oder hydrogespalten, in Anwesenheit eines Katalysators, der eine Hydrierungskomponente und ein geeignetes Trägermaterial, wie Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-Siliziumdioxid oder Siliziumdioxid-Aluminiumoxid, enthält. Die Hydrierungskomponente enthält ein oder mehrere Metalle der Gruppe VI und/oder der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente wie des Periodensystems, das auf Seite 628 von "Webster's Seventh New Collegiate Dictionary" G. & C. Merriam Company, Springfield, MASS (USA) dargestellt ist. Es wurde gefunden, daß solche Gemische aus Metallen, wie Kobalt und Molybdän, Nickel und Molybdän, Kobalt, Nickel und Molybdän, und Nickel und Wolfram nützlich sind. Beispielsweise wird in der US-PS 3 340 180 beschrieben, daß schwere Kohlenwasserstoffströme, die Schwefel, asphaltische Materialien und metallhaltige Verbindungen als Verunreinigungen enthalten, in Anwesenheit eines Katalysators hydrobehandelt werden können, der ein Metallgemisch und aktiviertes Aluminiumoxid enthält, bei dem weniger als 5 % seines Porenvolumens in Form von Poren mit einem Radius von 0 Angströmeinheiten [$\text{\AA}$] (0 nm) bis 300 $\text{\AA}$ (30 nm) in Poren über 100 $\text{\AA}$ (10 nm) Radius und weniger als 10% des Porenvolumens in Poren über 80 $\text{\AA}$ (8 nm) Radius vorliegen.

In der US-PS 4 016 067 wird beschrieben, daß schwere Kohlenwasserstoffströme in einem doppelten Katalysatorsystem

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 4 -

demetallisiert und desulfurisiert werden können, wobei der erste Katalysator ein Metall der Gruppe VI und ein Metall der Gruppe VIII, bevorzugt Molybdän und Kobalt, enthält, die zusammen mit einem Aluminiumoxidträger mit einem nachweisbaren Gehalt an delta- und/oder theta-Aluminiumoxid vorliegen, wobei mindestens 60% des Porenvolumens Poren mit einem Durchmesser von etwa $100\text{\AA}$ (10 nm) bis $200\text{\AA}$ (20 nm) sind, mindestens etwa 5 % des Porenvolumens Poren mit einem Durchmesser größer als $500\text{\AA}$ (50 nm) sind und eine Oberfläche bis zu etwa $410\text{ m}^2/\text{g}$ vorhanden ist, wobei der zweite Katalysator eine ähnliche Hydrierungskomponente enthält, die zusammen mit einem feuerfesten Grundmaterial, bevorzugt Aluminiumoxid, vorliegt und wobei mindestens 50 % und bevorzugt mindestens 60 % des Porenvolumens durch Poren dargestellt werden, die einen Durchmesser von $30\text{\AA}$ (3 nm) bis $100\text{\AA}$ (10 nm) und eine Oberfläche von mindestens $150\text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.

In der US-PS 2 890 162 wird beschrieben, daß Katalysatoren, die aktive katalytische Komponenten auf Aluminiumoxid enthalten und einen häufigsten Porendurchmesser von $60\text{\AA}$ (6 nm) bis $400\text{\AA}$ (40 nm) und Poren, die Durchmesser über $1000\text{\AA}$ (100 nm) besitzen, für die Desulfurisierung, Hydrospaltung, Hydroformierung von Naphthenkohlenwasserstoffen, die Alkylierung, Reformierung von Naphthas, Isomerisierung von Paraffin u.ä., die Hydrierung, Dehydrierung und für verschiedene Arten von Hydrofiniervorgängen und die Hydrospaltung von Resten und anderen Asphalt enthaltenden Materialien geeignet sind. Es wird vorgeschlagen, daß geeignete aktive Komponenten und Aktivatoren ein Metall oder eine katalytische Verbindung von verschiedenen Metallen

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 5 -

enthalten, wobei Molybdän und Chrom unter 35 aufgeführten Verbindungen genannt werden.

In der GB-PS 1 051 341 wird ein Verfahren für die Hydroalkylierung bestimmter aromatischer Verbindungen beschrieben, wobei bei diesem Verfahren ein Katalysator verwendet wird, der Oxide oder Sulfide von Metallen der Gruppe VI auf einem Aluminiumoxidträger enthält, der eine Porosität von 0,5 ml/g bis 1,8 ml/g und eine Oberfläche von 138m²/g bis 200 m²/g aufweist, wobei mindestens 85 % der Gesamtporosität auf Poren zurückzuführen sind, die einen Durchmesser von 150Å (15 nm) bis 550Å (55 nm) aufweisen.

In den US-PS 3 245 919 und 3 267 025 werden Hydrokohlenwasserstoffumwandlungsverfahren, wie die Reformierung, Hydrospaltung, Hydrodesulfurisierung, Isomerisierung, Hydrierung, und Dehydrierung beschrieben, bei denen ein Katalysator verwendet wird, der eine katalytische Menge eines Metalls, ausgewählt aus den Gruppen VI und VIII, wie Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Nickel, Kobalt, und den Metallen der Platingruppe, ihren Verbindungen und ihren Gemischen auf gamma-Aluminiumoxid als Träger enthält, wobei dieses durch Trocknen und Calcinieren eines Boehmit-Aluminiumoxidprodukts erhalten wurde und eine Porenstruktur aufweist, bei der insgesamt mindestens etwa 0,5 ccm/g der Poren eine Größe über 80Å (8 nm) aufweisen.

In der US-PS 3 630 888 wird die Behandlung von Restkohlenwasserstoffbeschickungsmaterialien in Anwesenheit eines Katalysators beschrieben, der einen Aktivator enthält, ausgewählt aus der Gruppe, die enthält: Elemente der Gruppe VIB und VIII des Periodensystems, ihre Oxide und Gemische,

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 6 -

und ein teilchenförmiges katalytisches Mittel aus Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und ihren Gemischen mit einem Gesamtporenvolumen über 0,40 ccm/g, wobei das Porenvolumen Mikroporen und Zugangskanäle umfaßt, die Zugangskanäle interstitiell innerhalb der Struktur der Mikroporen angebracht sind und ein erster Teil der Zugangskanäle Durchmesser zwischen etwa 100Å (10 nm) und etwa 1000Å (100 nm) aufweist, wobei der erste Teil 10 % bis 40 % des Porenvolumens ausmacht und der Rest des Porenvolumens Mikroporen mit einem Durchmesser unter 100Å (10 nm) aufweist, wobei der Rest 20 % bis 80 % des Gesamtporenvolumens ausmacht.

In der US-PS 3 114 701 wird ein Hydrodenitrifizierungsverfahren beschrieben, bei dem ein Katalysator verwendet wird, der große Konzentrationen an Nickel und Molybdän auf einem überwiegenden Aluminiumoxidträger enthält und wobei Kohlenwasserstoffströme verwendet werden, die bei etwa 82 °C bis etwa 566 °C (180 °F; 1050 °F) siedend, während gleichzeitig angegeben wird, daß bei dem Hydrofiniervorgang Stickstoffverbindungen aus Erdölkohlenwasserstoffen in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren entfernt werden, die im allgemeinen Chrom- und/oder Molybdänoxide zusammen mit Eisen, Kobalt und/oder Nickeloxiden auf einem porösen Oxidträger, wie Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, Aluminiumoxid enthalten.

In der US-PS 2 843 552 wird beschrieben, daß ein Katalysator, der Chromoxid in einer wesentlichen Menge mit Aluminiumoxid enthält, einen Katalysator mit sehr guter Abriebbeständigkeit ergibt, und daß er imprägniert Molybdänoxid enthalten kann, und bei Formierungs-, Desulfurierungs- und Isomerisierungsverfahren verwendet werden kann.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 7 -

In der US-PS 2 577 823 wird beschrieben, daß bei der Hydrodesulfurisierung von schweren Kohlenwasserstofffraktionen, die von 1 % bis 6,5 % Schwefel in Form von organischen Schwefelverbindungen enthalten, wie bei reduziertem Rückstand, über einen Katalysator aus Chrom, Molybdän und Aluminiumoxiden geleitet werden können, wobei der Katalysator durch gleichzeitige Ausfällung der Oxide von Chrom und Molybdän auf einer vorgebildeten Aluminiumoxidaufschlammung bei einem pH-Wert von 6 bis 8 hergestellt wird.

In der US-PS 3 265 615 wird ein Verfahren für die Herstellung eines trägerhaltigen Katalysators beschrieben, bei dem ein Katalysatorträger mit hoher Oberfläche, wie Aluminiumoxid, mit Ammoniummolybdat imprägniert, dann in eine wäßrige Lösung aus Chrom(III)sulfat eingetaucht wird und der behandelte Träger über Nacht getrocknet und anschließend durch Behandlung mit Wasserstoff bei den folgenden, aufeinanderfolgenden Temperaturen reduziert wird: 288 °C (550 °F) während 1/2 Std.; 399 °C (750 °F) während 1/2 Std.; und 510 °C (950 °F) während 1/2 Std. Das reduzierte Material wird sulfidiert und zur Hydrofinierung eines schweren Gasöls, das von 343 °C bis 499 °C (650 °F; 930 °F) verwendet.

In der US-PS 3 956 105 wird ein Verfahren für die Hydrobehandlung von Erdölkohlenwasserstofffraktionen, wie Restbrennölen, beschrieben, wobei bei diesem Verfahren ein Katalysator verwendet wird, der ein Metall der Gruppe VIB (Chrom, Molybdän, Wolfram), ein Metall der Gruppe VIII (Nickel, Kobalt) und ein feuerfestes anorganisches Oxid, das Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zirkondioxid, Thordioxid, Boroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und ihre Gemische sein

20. 7.1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 8 -

kann, verwendet wird. Der Katalysator wird durch trockenes Vermischen einer feinverteilten Metallverbindung der Gruppe VIB, einer Metallverbindung der Gruppe VIII und eines feuerfesten anorganischen Oxids, Peptisierung des Gemisches und Bildung eines extrudierbaren Teiges, Extrudieren und Calcinieren hergestellt.

In der US-PS 3 640 817 wird ein zweistufiges Verfahren für die Behandlung von asphenenthaltenden Kohlenwasserstoffen beschrieben. Beide Katalysatoren in dem Verfahren enthalten eine oder mehrere Metallkomponenten, ausgewählt, aus der Gruppe, die enthält: Molybdän, Wolfram, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, und Metalle der Platingruppe auf einem porösen Trägermaterial, wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Titandioxid und ihren Gemischen, wobei bei dem ersten Katalysator mehr als 50 % seines Makroporenvolumens durch Poren dargestellt werden, die einen Porendurchmesser aufweisen, der größer ist als etwa $1000\text{\AA}$ (100 nm), und wobei bei dem zweiten Katalysator weniger als 50 % seines Makroporenvolumens durch Poren dargestellt werden, die einen Porendurchmesser aufweisen, der größer ist als etwa $1000\text{\AA}$ (100 nm).

In der US-PS 3 957 622 wird ein zweistufiges Hydroumwandlungsverfahren für die Behandlung Asphalte enthaltender schwarzer Öle beschrieben. Die Desulfurisierung findet in einer ersten Stufe über einem Katalysator statt, bei dem weniger als 50 % seines Makroporenvolumens durch Poren mit einem Porendurchmesser über etwa $1000\text{\AA}$ (100 nm) dargestellt werden. Eine beschleunigte Umwandlung und Desulfurisierung des asphaltenischen Teils findet bei der zweiten Stufe über einem Katalysator statt, bei dem mehr als

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 9 -

50 % seines Makroporenvolumens durch Poren charakterisiert sind, die einen Porendurchmesser aufweisen, der größer ist als $1000\text{\AA}$ (100 nm). Jeder Katalysator enthält eine oder mehrere Metallkomponenten, ausgewählt aus der Gruppe, die enthält: Molybdän, Wolfram, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Metalle der Platingruppe und ihre Gemische, auf einem Trägermaterial aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zirkonoxid, Magnesiumoxid, Titandioxid, Boroxid, Strontiumoxid, Hafniumdioxid oder ihren Gemischen.

In der FR-PS 2 281 972 wird die Herstellung von einem Katalysator beschrieben, der die Oxide von Kobalt, Molybdän und/oder Nickel auf einem Grundmaterial aus Aluminiumoxid und 3 bis 15 Gew.-% Chromoxid enthält. Weiterhin wird seine Verwendung für die Raffinierung von Kohlenwasserstofffraktionen bevorzugt für die Hydrodesulfurisierung von Brennölen, die durch Vakuumdestillation erhalten werden, oder von Restölen, die durch Destillation bei Atmosphärendruck erhalten werden, beschrieben. Das Grundmaterial kann durch Copräzipitation von Chrom- und Aluminiumverbindungen hergestellt werden.

In der US-PS 3 162 596 wird beschrieben, daß in einem integrierten Verfahren ein Restkohlenwasserstofföl, das Metallverunreinigungen (Nickel und Vanadium) enthält, zuerst hydriert wird, entweder mit einem Wasserstoffdonorverdünnungsmittel oder über einem Katalysator, das ein oder mehrere Hydrierungsaktivatormetalle, auf einem festen Träger befindlich, beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, enthält, und wobei dann zur Abtrennung einer schweren Gasölfraktion, die verringerte Mengen an Metallen enthält, von dem nicht destillierten Rück-

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 10 -

stand, der hauptsächlich über 593 °C (1100 °F) siedet, und Asphaltmaterialien enthält, im Vakuum destilliert wird. Die schwere Gasölfraktion wird anschließend katalytisch gespalten.

In der US-PS 3 180 820 wird beschrieben, daß ein schwerer Kohlenwasserstoffstock bzw. ein schweres Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterial in einem Zweizonenhydrodesulfurierungsverfahren in seiner Qualität verbessert werden kann, wobei in jeder Zone ein fester Hydrierungskatalysator verwendet wird, der ein oder mehrere Metalle von den Gruppen VB, VIB und VIII des Periodensystems enthält. Jeder dieser Katalysatoren kann trägerhaltig oder trägerfrei sein. Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Zone einen trägerhaltigen Katalysator in einer stationären Schicht, Aufschlammung oder in einem Fließbett. Der Träger des trägerhaltigen Katalysators ist ein poröses, feuerfestes, anorganisches Oxidträgermaterial, u.a. sind Beispiele hierfür Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Titandioxid, Thor-dioxid, Boroxid, Strontiumoxid, Hafniumdioxid und Komplexe aus zwei oder mehreren Oxiden, wie Siliziumdioxid-Aluminiumoxid, Siliziumdioxid-Zirkondioxid, Siliziumdioxid-Magnesiumoxid, Aluminiumoxid-Titandioxid und Siliziumdioxid-Magnesiumoxid-Zirkondioxid. In der Patentschrift wird angegeben, daß der trägerhaltige Katalysator, der für die erfindungsgemäßen Zwecke geeignet ist, eine Oberfläche von etwa 50 m²/g bis 700 m²/g, einen Porendurchmesser von etwa 20 Å (2 nm) bis 600 Å (60 nm) und einen Porendurchmesser von etwa 0,10 ml/g bis 20 ml/g besitzt.

In den US-PS 3 977 961 und 3 985 684 werden Verfahren für die Hydroumwandlung von schweren Rückständen und

- 11 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 11 -

Resten beschrieben, wobei bei diesem Verfahren ein oder zwei Katalysatoren verwendet werden, wovon jeder ein Metall der Gruppe VIB und/oder ein Metall der Gruppe VIII auf einem feuerfesten anorganischen Oxid, wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Phosphat, Titandioxid, Cerdioxid und Thordioxid enthält, und ein Metall der Gruppe IVA, wie Germanium enthalten kann, und eine sehr hohe Oberfläche aufweist und ein ultrahohes Porenvolumen besitzt. Der erste Katalysator besitzt mindestens etwa 20 % seines gesamten Porenvolumens an absolutem Durchmesser im Bereich von etwa $100\text{\AA}$ (10 nm) bis $200\text{\AA}$ (20 nm), wenn der Katalysator einen Teilchengrößendurchmesser bis zu 0,051 cm aufweist, mindestens etwa 15 % seines gesamten Porenvolumens an absolutem Durchmesser im Bereich von etwa $150\text{\AA}$ (15 nm) bis $250\text{\AA}$ (25 nm), wenn der Katalysator einen Teilchengrößendurchmesser im Bereich von 0,051 cm bis etwa 0,102 cm aufweist, mindestens etwa 15 % seines gesamten Porenvolumens von absolutem Durchmesser im Bereich von etwa $175\text{\AA}$ (17,5 nm) bis etwa $275\text{\AA}$ (27,5 nm), wenn der Katalysator einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 0,102 bis etwa 0,32 cm aufweist, eine Oberfläche von etwa $200\text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $600\text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von etwa 0,8 ccm/g bis etwa 3,0 ccm/g. Der zweite Katalysator besitzt mindestens etwa 55 % seines gesamten Porenvolumens an absolutem Durchmesser im Bereich von etwa $100\text{\AA}$ (10 nm) bis etwa $200\text{\AA}$ (20 nm), weniger als etwa 25 % seines Porenvolumens mit Porendurchmessern von $50\text{\AA}$ - (5 nm-), weniger als etwa 25 % seines gesamten Porenvolumens mit Porendurchmessern von $300\text{\AA}$ + (30 nm+), eine Oberfläche von etwa $200\text{ m}^2/\text{g}$ bis etwa $600\text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von etwa 0,6 ccm/g

- 12 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 12 -

bis etwa 1,5 ccm/g. Diesen Patentschriften ist zu entnehmen, daß der Abstrom von solchen Verfahren in eine katalytische Spalteinheit oder Hydrospalteinheit geleitet werden kann.

In der US-PS 4 054 508 wird ein Verfahren für die Demetallisierung und Desulfurisierung von Restölfractionen beschrieben, wobei bei diesem Verfahren zwei Katalysatoren in drei Zonen verwendet werden. Das Öl wird in der ersten Zone mit einem Hauptteil eines ersten Katalysators behandelt, der ein Metall der Gruppe VIB und ein Metalloxid der Eisengruppe enthält, und Aluminiumoxid als Träger enthält. Der erste Katalysator besitzt mindestens 60 % von seinem Porenvolumen in Poren von $100\text{\AA}$ (10 nm) bis $200\text{\AA}$ (20 nm) Durchmesser und mindestens etwa 5 % seines Porenvolumens mit Poren mit einem Durchmesser größer als $500\text{\AA}$ (50 nm). Das Öl wird in der zweiten Zone mit einem zweiten Katalysator behandelt, der ein Metall der Gruppe VIB und ein Metalloxid der Eisengruppe und Aluminiumoxid als Träger enthält, wobei der zweite Katalysator eine Oberfläche von mindestens $150\text{ m}^2/\text{g}$ besitzt und wobei mindestens 50 % seines Porenvolumens Poren mit Durchmessern von $30\text{\AA}$ (3 nm) bis $100\text{\AA}$ (10 nm) besitzen und dann wird das Öl in der dritten Zone mit einem geringen Teil des ersten Katalysators behandelt.

In der US-PS 3 168 461 wird die Hydrobehandlung eines Schwermetall enthaltenden Kohlenwasserstofföls beschrieben, bevor dieses Kohlenwasserstofföl oder eine seiner Fraktionen zu einem fluiden katalytischen Spaltvorgang geleitet wird. Der Spaltungskatalysator wird in dem flui-

- 13 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 13 -

den katalytischen Spaltungsverfahren einer Demetallisierungsbehandlung unterworfen. In dieser Patentschrift wird angegeben, daß bei der Hydrobehandlung Hydrierungskatalysatoren, die allgemein auf diesem Gebiet bekannt sind, verwendet werden können und daß solche Katalysatoren katalytisch aktive Mengen eines Hydrierungsaktivatormetalls enthalten, die Metalle mit einer Atomzahl von etwa 23 bis 28, die Gruppe VIII-Katalysatoren der Platin- und Eisengruppen, Molybdän, Wolfram und ihre Kombinationen. Es wird weiterhin angegeben, daß die Metalle häufig als anorganische Komponenten, beispielsweise Oxide, Sulfide oder anderen Verbindungen, auf festen Trägern, beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, vorhanden ist. Die Demetallisierung des Spaltungskatalysators umfaßt eine Sulfinierung, Sulfatierung und Chlorierung.

Gemäß der britischen Patentschrift 1 367 243 wird ein Hydroentschwefelungskatalysator hergestellt, in dem man ein Trägermaterial, wie Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkonoxid, Thoroxid, Boroxid u.dgl., mit dem Vorläufer mindestens einer katalytisch aktiven metallischen Komponente, die ausgewählt ist aus den Gruppen VIB und VIII des Periodensystems, zusammenbringt und danach diese Zusammensetzung in spezieller Weise trocknet und calciniert, wobei zwei Calciniierungsschritte eingeschlossen sind. Diese britische Patentschrift lehrt, daß eine derartige katalytische Zusammensetzung zur Hydroentschwefelung von Rückstandsöl eingesetzt werden kann. Sie enthält kein Beispiel für eine spezielle katalytische Zusammensetzung, die gleichzeitig Molybdän und Chrom enthält. Offensichtlich ist darin auch nicht die Bedeutung erkannt, die die Anwesenheit

20. 7. 1979

AP C 10 G/210 069

210 069

- 14 -

beider Metalle der Gruppe VI in derselben katalytischen Zusammensetzung für die Behandlung von schweren Kohlenwasserstoffströmen besitzt. Diese britische Patentschrift enthält auch keinen Hinweis auf das katalytische Cracken eines entschwefelten Kohlenwasserstoffstroms.

Die US-Patentschrift 4 066 574 betrifft ein Verfahren zur Hydroentschwefelung einer Kohlenwasserstoffbeschickung mit einem Gehalt von mindestens 10 ppm Metalle, wie Rückstands-Beschickungen; bei diesem Verfahren wird die Beschickung mit einem Katalysator kontaktiert, dessen Herstellung durch Imprägnieren eines Aluminiumoxid enthaltenden Trägers mit einem Metall der Gruppe VIB und einem Metall der Gruppe VIII oder Metallverbindungen erfolgt, wobei der Träger zu mindestens 70 Volumenprozent seines Porenvolumens Poren mit einem Durchmesser von 80 Å bis 150 Å und zu weniger als 3 Volumenprozent seines Porenvolumens Poren mit einem Durchmesser oberhalb 1000 Å aufweist. Dabei sind nur Hydrierungsmetall-Kombinationen von Kobalt oder Nickel und Molybdän angegeben und nur Katalysatoren mit Cobalt und Molybdän werden in den Beispielen angewandt. Diese Patentschrift gibt keinen Hinweis auf Katalysatoren, die gleichzeitig Chrom und Molybdän in ihrer Zusammensetzung besitzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens für die Hydrobehandlung eines Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthaltenden schweren Kohlenwasserstoffstroms sowie für die Spaltung eines solchen Kohlenwasserstoffstroms

- 15 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 15 -

zur Gewinnung von Benzin und Destillaten in guter Ausbeute.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Reaktionsbedingungen für die Hydrobehandlung und Spaltung eines Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthaltenden schweren Kohlenwasserstoffstroms aufzufinden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Spalten bzw. Cracken von schweren Kohlenwasserstoffströmen umfaßt folgende Verfahrensschritte:

- (a) die Behandlung schwerer Kohlenwasserstoffströme, die Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthalten, in einer Hydrobehandlungszone bei Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, der eine Hydrierkomponente enthält, die mindestens eines der Hydriermetalle Molybdän und Chrom enthält, wobei die Hydriermetalle in Elementform, als Oxide, als Sulfide oder als ihre Gemische vorhanden sind, und auf grobporigem, katalytisch aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind, wodurch der Metallgehalt in dem Strom reduziert wird, die Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen in dem Strom umgewandelt werden und ein hydrobehandelter Produktstrom erhalten wird, wobei der Hydrobehandlungskatalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 16 -

Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) besitzt; und

- (b) die katalytische Spaltung von mindestens einem Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators unter Bildung von Gasolin bzw. Motorenbenzin und Destillation in verbesserten Ausbeuten.

Die Hydrierungskomponente des Hydrobehandlungskatalysators kann ebenfalls eine geringe Menge an Kobalt enthalten.

Das Verfahren umfaßt zusätzlich ein Vermischen des hydrobehandelten Produktstroms mit einem Gasöl vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone.

Das Verfahren umfaßt zusätzlich die Behandlung des schweren Kohlenwasserstoffstroms in einer Entmetallisierungszone bei Entmetallisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Entmetallisierungskatalysators vor der Behandlung des Stroms in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator.

Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Hydrobehandlung von einem schweren Kohlenwasserstoffstrom, der Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthält. Gemäß dem Verfahren wird der Strom bei geeigneten Bedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Katalysator behandelt, der enthält: eine Hydrierungskomponente, die im wesentlichen eine Verbindung

- 17 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 17 -

enthält, ausgewählt aus der Gruppe: (1) Molybdän und Chrom, (2) ihren Oxiden, (3) ihren Sulfiden und (4) ihren Gemischen auf einem großporigen, katalytisch aktiven Aluminiumoxid, wobei das Molybdän in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden ist, das Chrom in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden ist, und der Katalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m^2/g bis etwa 300 m^2/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweist.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem ein schwerer Kohlenwasserstoffstrom bei geeigneten Bedingungen und Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Katalysator behandelt wird, der eine Hydrierungskomponente enthält, ausgewählt aus der Gruppe: (1) Molybdän, Chrom und einer geringen Menge an Kobalt; (2) ihren Oxiden; (3) ihren Sulfiden; und (4) ihren Gemischen, abgeschieden auf großporigem, katalytisch aktiven Aluminiumoxid. Das Molybdän ist in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das gesamte Gewicht des Katalysators, vorhanden, das Chrom ist in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden und das Kobalt ist in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, berechnet als CoO und bezogen auf das gesamte

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 18 -

Katalysatorgewicht, vorhanden. Der Katalysator besitzt ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm).

Die Erfindung betrifft die katalytische Behandlung von schweren Kohlenwasserstoffströmen, die asphaltenisches Material, Metalle, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthalten. Der schwere Kohlenwasserstoffstrom wird zuerst in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem geeigneten Hydrobehandlungskatalysator, der spezifische Eigenschaften aufweist, zur Reduktion des Metallgehaltes und zur Umwandlung der Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen hydrobehandelt und mindestens ein Teil des hydrobehandelten Abstroms wird dann katalytisch gespalten bzw. gekrackt.

Erfindungsgemäß wurde ein Verfahren für die Hydrobehandlung schwerer Kohlenwasserstoffströme, die Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthalten, gefunden und entwickelt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man (1) den schweren Kohlenwasserstoffstrom in Anwesenheit eines Katalysators, der spezielle physikalische Eigenschaften aufweist, und einer Hydrierungskomponente, die Molybdän und Chrom und gegebenenfalls Kobalt enthält, unter Bildung eines hydrobehandelten Abstroms hydrobehandelt, und (2) mindestens einen Teil des hydrobehandelten Abstroms katalytisch spaltet.

Allgemein gesagt, betrifft die Erfindung ein Verfahren

- 19 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 19 -

zum Spalten von schweren Kohlenwasserstoffströmen, die Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthalten, und das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man (1) den Strom in einer Hydrobehandlungszone bei Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, der mindestens eines der Hydriermetalle Molybdän und Chrom enthält, wobei die Hydrierungsmetalle in elementarer Form als Oxide, Sulfide oder ihre Gemische vorhanden sind, und auf einem großporigen, katalytisch aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind, zur Verringerung des Metallgehalts in dem Strom zur Umwandlung der Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen in dem Strom und zur Bildung eines hydrobehandelten Produktstromes behandelt, wobei der Hydrobehandlungskatalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweist, und man (b) mindestens einen Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators unter Bildung von Gasolin bzw. Benzin und Destillation in verbesserten Ausbeuten katalytisch spaltet.

Das Verfahren umfaßt ein Verfahren, bei dem der hydrobehandelte Produktstrom mit einem Gasöl unter Bildung eines Gemisches vermischt wird, bevor er katalytisch in der katalytischen Spaltungszone gespalten wird und das Gemisch katalytisch in der katalytischen Spaltungszone gespalten wird.

- 20 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 20 -

Die Hydrierungskomponente des Hydrobehandlungskatalysators kann weiter eine geringe Menge an Hydrierungsmetall, nämlich Kobalt, enthalten.

Der Hydrobehandlungskatalysator, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, kann etwa 0 % bis etwa 10 % seines Porenvolumens in Poren mit Durchmessern, die kleiner sind als etwa 50 Å (5 nm), etwa 30 % bis etwa 80 % seines Porenvolumens in Poren mit Durchmessern von etwa 50 Å bis etwa 100 Å (5 nm; 10 nm), etwa 10 % bis etwa 50 % seines Porenvolumens in Poren mit Durchmessern von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 150 Å (15 nm) und etwa 0 % bis etwa 10 % seines Porenvolumens in Poren mit Durchmessern, die größer sind als 150 Å (15 nm) enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt weiterhin die Behandlung eines schweren Kohlenwasserstoffstroms in einer Demetallisierungszone (die auch als Entmetallisierungszone bezeichnet wird) bei De- bzw. Entmetallisierungsbedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem De- bzw. Entmetallisierungskatalysator, bevor der Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator behandelt wird.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren für die Spaltung schwerer Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterialien. Solche Beschickungsmaterialien bzw. "Feedstocks" enthalten Asphaltene, Metalle, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Beschickungsmaterialien können auch eine geringe Menge an Nickel und Vanadium, beispielsweise weniger als 40 ppm bis mehr als 1000 ppm Nickel und

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 21 -

Vanadium (eine kombinierte Gasamtmenge an Nickel und Vanadium), und bis zu etwa 25 Gew.-% Asphaltene enthalten. Wenn das Beschickungsmaterial entweder eine kombinierte Menge an Nickel und Vanadium, die zu hoch ist, enthält, oder eine Menge an Asphaltenen enthält, die exzeptionell groß ist, kann das Beschickungsmaterial zur Verringerung der überschüssigen Menge an der besonderen Verunreinigung einer Vorbehandlung unterworfen werden. Eine solche Vorbehandlung wird eine geeignete Hydrierungsbehandlung für die Entfernung von Metallen aus dem Beschickungsmaterial und/oder die Umwandlung der Asphaltene in dem Beschickungsmaterial zur Verringerung der Verunreinigungen auf geeignete Gehalte umfassen, wobei bei einer solchen Behandlung irgendwelche geeigneten, relativ billigen Katalysatoren verwendet werden. Die oben erwähnten Verunreinigungen werden die nachfolgenden Behandlungen solcher Beschickungsmaterialien, sofern sie nicht auf annehmbare Gehalte verringert werden, nachteilig beeinflussen.

Typische Beschickungsmaterialien, die zufriedenstellend nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden können, werden oft eine wesentliche Menge an Komponenten enthalten, die wesentlich über 538 °C (1000 °F) siedend. Beispiele typischer Beschickungsmaterialien sind Rohöle, leicht destillierte Rohöle, Erdölkohlenwasserstoffreste, sowohl Atmosphären- als auch Vakuumreste, Öl, das von Teersand erhalten wird, und Rückstände, die von Teersandöl abstammen, und Kohlenwasserstoffströme, die von Kohle abstammen. Solche Kohlenwasserstoffströme enthalten metallorganische Verunreinigungen, die nachteilige Einflüsse auf verschiedene Raffiniervverfahren ausüben, bei

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 22 -

denen Katalysatoren bei der Umwandlung des besonderen zu behandelnden Kohlenwasserstoffstroms verwendet werden. Die Metallverunreinigungen, die in solchen Beschickungsmaterialien auftreten, umfassen Eisen, Vanadium und Nickel, aber dies ist keine Beschränkung.

Nickel ist in Form löslicher, metallorganischer Verbindungen in den meisten Rohölen und Restfraktionen vorhanden. Die Anwesenheit von Nickelporphyrinkomplexen und anderen Nickelorganometallkomplexen verursacht große Schwierigkeiten bei der Raffinierung und Verwendung der schweren Kohlenwasserstofffraktionen, selbst wenn die Konzentration dieser Komplexe relativ klein ist. Es ist bekannt, daß sich ein Spaltungskatalysator sehr schnell zersetzt und daß sich seine Selektivität ändert, wenn er zusammen mit einer annehmbaren Menge an organometallischen Nickelverbindungen vorliegt. Eine annehmbare Menge solcher Organometallnickelverbindungen in Beschickungsmaterialien, die hydrobehandelt oder hydrogespalten werden sollen, beeinflußt solche Verfahren nachteilig. Der Katalysator wird entaktiviert oder ein Verstopfen findet statt oder eine Erhöhung des Druckabfalls in Festbettreaktoren findet statt, bedingt durch die Abscheidung der Nickelverbindungen in den Zwischenräumen zwischen den Katalysatorpartikeln.

Eisen enthaltende Verbindungen und Vanadium enthaltende Verbindungen sind in praktisch allen Rohölen vorhanden, die mit dem hohen Conradson-Kohlenstoffasphalt- und/oder asphaltenischen Teilen des Rohöls assoziiert sind. Selbstverständlich sind solche Metalle in den Restbodenprodukten konzentriert, wenn ein Rohprodukt leicht zur

- 23 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 23 -

Entfernung solcher Fraktionen destilliert wird, die unter etwa 232 °C bis 316 °C (450 °F; 600 °F) sieden. Werden solche Reste nach weiteren Verfahren behandelt, beeinflußt die Anwesenheit solcher Metalle den Katalysator in solchen Verfahren. Es soll angegeben werden, daß Nickel enthaltende Verbindungen die Spaltungskatalysatoren nachteilig in größerem Ausmaß beeinflussen als Eisen enthaltende Verbindungen. Wird ein Öl, das solche Metalle enthält, als Brennstoff verwendet, werden die Metalle eine schlechte Wirkung des Brennstofföls in Industrieöfen bewirken, da sie die Metalloberflächen der Öfen korrodieren.

Obgleich Metallverunreinigungen, wie Vanadium, Nickel und Eisen, oft in verschiedenen Kohlenwasserstoffströmen in recht geringen Mengen vorhanden sind, werden sie auch oft in Konzentrationen über 40 bis 50 Gew.-% ppm, oft über 1000 ppm, gefunden. Selbstverständlich sind auch andere Metalle in besonderen Kohlenwasserstoffströmen vorhanden. Solche Metalle kommen als Oxide oder Sulfide in besonderen Metallen vor oder sie sind als lösliche Salze des besonderen Metalls vorhanden oder sie sind als hochmolekulargewichtige, organometallische Verbindungen einschließlich Metallnaphthenaten und Metallporphyrinen und ihren Derivaten vorhanden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren für die Spaltung von schweren Kohlenwasserstoffströmen, die Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthalten, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man (a) den Strom in einer Hydrobehandlungszone bei Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von

20. 7. 1979

AP C 10G/ 210 069

210 069

- 24 -

Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator behandelt, der eine Hydrierungskomponente enthält, die mindestens die Hydrierungsmetalle Molybdän und Chrom enthält, wobei die Hydrierungsmetalle in Elementarform als Oxide, als Sulfide oder ihre Gemische vorhanden sind und auf großporigem, katalytisch aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind und wodurch der Metallgehalt in dem Strom verringert, die Asphalt- und Schwefelverbindungen in dem Strom umgewandelt werden und ein hydrobehandelter Produktstrom erhalten wird. Der Hydrobehandlungskatalysator besitzt ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm); anschließend wird (b) mindestens ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators gespalten, wodurch Benzin und Destillate in verbesserten Ausbeuten erhalten werden.

Alle in der vorliegenden Anmeldung aufgeführten Werte werden für die Oberfläche gegeben, die nach dem BET-Stickstoffadsorptionsverfahren erhalten wird. Alle Werte, die für das Porenvolumen angegeben werden, sind die, die durch Stickstoffadsorption erhalten werden. Alle Werte, die für einen durchschnittlichen Porendurchmesser aufgeführt sind, sind solche, die mit der Gleichung:

$$A.P.D. = \frac{4 \times P.V. \times 10^4}{S.A.}$$

worin

- 25 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 25 -

A.P.D. = durchschnittlicher Porendurchmesser in Å,

P.V. = Porenvolumen in ccm/g,

S.A. = Oberfläche in m²/g

bedeuten.

Die Porengrößenverteilungen sind solche, die man mit einem Digisorb 2500-Instrument unter Verwendung von Stickstoff-desorptionsverfahren erhält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms oder der hydrobehandelte Produktstrom mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vermischt wird, vorher in der katalytischen Krackzone katalytisch gespalten wird und das Gemisch dann in der katalytischen Krackzone katalytisch gespalten wird. Dementsprechend ist eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Verfahren zum Spalten eines schweren Kohlenwasserstoffstroms, der Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthält, wobei das Verfahren gekennzeichnet ist durch: (a) Behandlung des Stroms in einer Hydrobehandlungszone unter Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, enthaltend eine Hydrierungskomponente, die mindestens eines der Hydrierungsmetalle Molybdän und Chrom enthält, wobei die Hydrierungsmetalle in Elementarform als Oxide, als Sulfide oder Gemische davon vorhanden sind und auf großporigem katalytisch aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind und wodurch der Metallgehalt in dem Strom verringert, die Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen in dem Strom umgewandelt werden und ein hydrobehandelter

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 26 -

Produktstrom erhalten wird; und wobei der Hydrobehandlungskatalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweist; und man (b) mindestens einen Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vermischt, und (c) das Gemisch in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators unter Bildung von Benzin und Destillaten in verbesserten Ausbeuten katalytisch spaltet.

Die Hydrierungskomponente des Hydrobehandlungskatalysators kann weiter eine geringe Menge an Kobalt enthalten. In diesem Fall wird eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verfügung gestellt, wobei diese Ausführungsform dadurch gekennzeichnet ist, daß man (a) einen schweren Kohlenwasserstoffstrom, der Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthält, in einer Hydrobehandlungszone bei Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, der eine Hydrierungskomponente enthält, die Hydrierungsmetalle, Molybdän und Chrom enthält, und eine geringe Menge an Hydrierungsmetall Kobalt enthält, wobei die Hydrierungsmetalle in Elementarform als Oxide, als Sulfide und ihre Gemische vorhanden sind und auf einem großporigen, katalytisch aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind, zur Verringerung des Metallgehaltes in dem Strom zur Umwandlung der Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen in dem Strom und zur Bildung eines hydrobehandelten Produktstroms

- 27 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 27 -

behandelt, wobei der Hydrobehandlungskatalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweist; und man (b) mindestens einen Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators unter Bildung von Motorenbenzin und Destillaten bei verbesserten Ausbeuten behandelt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens umfaßt das Verfahren (a) die Behandlung eines schweren Kohlenwasserstoffstroms, der Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthält, in einer De- bzw. Entmetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator unter Bildung eines demetallisierten Produktstroms, (b) Behandlung des demetallisierten Produktstroms in einer Hydrobehandlungszone bei Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, der eine Hydrierungskomponente umfaßt, enthaltend mindestens eines der Hydrierungsmetalle, Molybdän und Chrom, wobei die Hydrierungsmetalle in Elementarform als Oxide, als Sulfide oder ihre Gemische vorhandensind und auf großporigem, katalytisch aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind, zur Verringerung des Metallgehalts in dem demetallisierten Produktstrom zur Umwandlung der Asphaltene und Schwefelverbindungen in dem demetallisierten Produktstrom unter Bildung eines hydrobehandelten Produktstroms, wobei der Hydrobehand-

20. 7. 1979

AP C 10.G/ 210 069

210 069

- 28 -

lungskatalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweist, und (c) die katalytische Spaltung von mindestens einem Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators unter Bildung von Benzin und Destillaten in verbesserten Ausbeuten. Dementsprechend ist diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Verfahren, das weiter umfaßt die Behandlung des schweren Kohlenwasserstoffstroms in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator vor der Behandlung des Stroms in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator.

Irgendein typischer Demetallisierungskatalysator kann bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden. Ein typischer Demetallisierungskatalysator umfaßt eine Hydrierungskomponente, enthaltend ein Metall der Gruppe VIB des Periodensystems und/oder ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems auf einem porösen, feuerfesten, anorganischen Oxid, wie großporigem Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder ihren Gemischen. Ein solcher Katalysator wird ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,5 ccm/g bis etwa 3,0 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 500 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweisen. Das Periodensystem der Elemente, auf das in der vorliegenden Anmeldung Bezug ge-

- 29 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 29 -

nommen wird, ist das Periodensystem auf Seite 628 von Webster's Seventh New Collegiate Dictionary, G. & C. Merriam Company, Springfield, MASS/USA (1965).

Obgleich bei der obigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der ein schwerer Kohlenwasserstoffstrom mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt wird, bevor er mit dem Hydrobehandlungskatalysator behandelt wird, ein Hydrobehandlungskatalysator verwendet wird, bei dem eine Hydrierungskomponente von mindestens einem der Hydrierungsmetalle, Molybdän und Chrom, verwendet wird, kann ebenfalls bei dieser Ausführungsform ein Hydrobehandlungskatalysator verwendet werden, der eine Hydrierungskomponente enthält, die weiter eine geringe Menge an Kobalt enthält.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht der Hydrobehandlungskatalysator eine gute Metallentfernung, eine gute Desulfurierungsaktivität, eine gute Asphaltenumwandlung und eine gute Umwandlung des 538 °C-Materials zu 538 °C-Materials (100 °F+; 100 °F-). Die Hydrierungskomponente dieses Hydrobehandlungskatalysators enthält mindestens die Hydrierungsmetalle Molybdän und Chrom. Die Hydrierungskomponente kann zusätzlich eine geringe Menge an Kobalt enthalten. Die Metalle sind in elementarer Form als Oxide, Sulfide oder als Gemische davon vorhanden.

Das Molybdän ist in einer Menge im Bereich von 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden. Das Chrom ist in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden. Wenn die Hydrierungskomponente wei-

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

. 210 069 - 30 -

terhin Kobalt enthält, ist das Kobalt in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, berechnet als CoO und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden. Bevorzugt ist das Kobalt, wenn Kobalt verwendet wird, in einer Menge von etwa 1 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, berechnet als CoO und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden. Das Molybdän ist in einer Menge im Bereich von etwa 7 Gew.-% bis etwa 13 Gew.-%, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden; und das Chrom ist in einer Menge im Bereich von etwa 6 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorhanden.

In dem Katalysator, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, werden geeignete katalytische, aktive, großporige Aluminiumoxide verwendet. Ein typisches Beispiel eines solchen Aluminiumoxids ist Aero-100 Aluminiumoxid, hergestellt von American Cyanamid Company. Das Aluminiumoxid sollte ein Porenvolumen besitzen, das über 0,4 ccm/g liegt, eine Oberfläche, die über 150 m²/g liegt und einen durchschnittlichen Porendurchmesser aufweisen, der größer als 100 Å (10 nm) ist.

Typischerweise kann die katalytische Zusammensetzung, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, hergestellt werden, indem man geeignete katalytische, aktive, großporige Aluminiumoxide mit verschiedenen Metallen imprägniert. Eine solche Imprägnierung kann mit einer oder mehreren Lösungen von wärmezersetzbaren Verbindungen der geeigneten Metalle erfolgen. Die Imprägnierung kann eine Coimprägnierung sein, wenn eine einzige Lösung der Metalle verwendet wird. Alternativ kann die Imprägnierung

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 31 -

durch aufeinanderfolgende Imprägnierung der verschiedenen Metalle aus zwei oder mehreren Lösungen der in der Wärme zersetzbaren Verbindungen der geeigneten Metalle erfolgen. Der imprägnierte Träger wird bei einer Temperatur von mindestens 121 °C (250 °F) während einer Zeit von mindestens 1 Std. getrocknet und in Luft bei einer Temperatur von mindestens 538 °C (1000 °F) während einer Zeit von mindestens 2 Std. calciniert. Bevorzugt wird der Katalysator, der bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, hergestellt, indem man zuerst Pseudoboehmit in statischer Luft bei einer Temperatur von etwa 427 °C (800 °F) bis etwa 760 °C (1400 °F) während einer Zeit im Bereich von etwa 1/2 Std. bis etwa 2 Std. unter Bildung von gamma-Aluminiumoxid calciniert. Dieses gamma-Aluminiumoxid wird anschließend mit der wässrigen Lösung oder mit Lösungen imprägniert, die in der Wärme zersetzbare Salze von Molybdän, Chrom und, sofern es verwendet wird, Kobalt enthalten.

Der fertige Katalysator, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, besitzt ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm). Bevorzugt besitzt der Katalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,5 ccm/g bis etwa 0,7 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/ bis etwa 250 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 110 Å (11 nm) bis etwa 150 Å (15 nm).

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator sollte etwa 0 % bis etwa 10 % von seinem Porenvolumen

20. 7. 1979

AP C 10 G/210 069

210 069

- 32 -

in Poren mit Durchmessern besitzen, die kleiner sind als 50 Å (5 nm), etwa 30 % bis etwa 80 % von seinem Porenvolumen in Poren mit Durchmessern von etwa 50 Å (5 nm) bis etwa 100 Å (10 nm) und etwa 10 % bis etwa 50 % seines Porenvolumens in Poren mit Durchmessern von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 150 Å (15 nm) und etwa 0 % bis etwa 10 % seines Volumens in Poren mit Durchmessern, die größer sind als 150 Å (15 nm).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders nützlich für die Spaltung von schweren Kohlenwasserstoffströmen, wie Erdölresten, sowohl atmosphärischen Resten und als Vakuumresten, Teersandölen, Teersandresten und Flüssigkeiten, die von Kohle erhalten werden. Wenn die Menge an Nickel und Vanadium zu hoch ist oder die Konzentration an Asphaltenen zu groß ist, wird bevorzugt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet, bei der ein Demetallisierungskatalysator vor dem Hydrobehandlungskatalysator bevorzugt verwendet wird. Durch den Demetallisierungskatalysator wird die überschüssige Menge oder die Mengen an Verunreinigungen auf tolerierbare Werte verringert, bevor das Beschickungsmaterial mit dem Hydrobehandlungskatalysator bei dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassen die Behandlungsbedingungen für die Hydrobehandlung von schweren Kohlenwasserstoffströmen, wie Erdölkohlenwasserstoffresten u.ä. einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine

- 33 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 33 -

stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit (LHSV) im Bereich von etwa 0,1 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa $356 \text{ m}^3/\text{m}^3$ bis etwa $2672 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (2000; 15000 SCFB). Bevorzugt umfassen die Betriebsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 8,3 MPa bis etwa 13,8 MPa (1200 psia; 2000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 388°C bis etwa 432°C (730°F ; 810°F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,4 bis etwa 1 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator, und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa $891 \text{ m}^3/\text{m}^3$ bis etwa $1781 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (5000 SCFB; 10000 SCFB).

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die katalytische Spaltung von mindestens einem Teil des ersten Produktstromes. Die katalytische Spaltung wird geeigneterweise in einer an sich bekannten Rückstandskatalysatorspalteinheit durchgeführt. Eine Fließbettkatalysatorspalteinheit ist ein Beispiel einer solchen Einheit, die die katalytische Spaltungszone bei dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man in der katalytischen Spaltungszone irgendeinen typischen Spaltungskatalysator verwenden. Beispiele von Spaltungskatalysatoren sind Siliziumdioxid-Magnesiumoxid-Gemische bzw. zusammengesetzte Stoffe und Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Gemische, wobei das letztere Gemisch von 10 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% Aluminiumoxid enthält. Der Katalysator kann ebenfalls

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 34 -

feinverteilt, kristallines Aluminiumsilikatmaterial, suspendiert in einer Matrix aus einem amorphen Material, wie einem Siliziumdioxid-, Aluminiumoxid-Spaltungskatalysator, enthalten. In einem solchen Katalysator können sowohl natürliche als auch synthetische, kristalline Aluminiumsilikatmaterialien verwendet werden. Typische Beispiele sind Faujasit und großporige, kristalline Aluminosilikatmaterialien des X- und des Y-Typs. Solche großporigen, kristallinen Aluminosilikatmaterialien besitzen einen Porendurchmesser von etwa 8 Å (0,8 nm) bis etwa 15 Å (1,5 nm). In einigen Fällen wurden die großporigen, kristallinen Aluminosilikatmaterialien mit einem oder mehreren Metallen kationenausgetauscht, wie mit einem oder mehreren seltenen Erden-Metallen oder mehrwertigen Metallen.

Die katalytische Spaltung wird normalerweise bei einer Temperatur von etwa 399 °C bis etwa 566 °C (750 °F; 1050 °F), einem Druck von etwa 172 kPa (25 psig) und Katalysator-zu-Öl-Verhältnissen von etwa 3 bis etwa 20 durchgeführt. Der Katalysator kann als Wirbelschicht- bzw. Fließbett oder als fluidisierte Schicht oder als sich bewegende Schicht vorhanden sein.

Während des Spaltungsvorgangs sammelt sich Koks sehr schnell auf einem Spaltungskatalysator an. Daher wird ein Teil des Katalysators kontinuierlich aus der Reaktionszone entnommen und in eine Regenerationszone geleitet, wo die kohlenstoffhaltigen Abscheidungen auf dem Katalysator durch Kontakt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas abgebrannt werden, bevor der Katalysator in die Spaltungsreaktionszone zurückgeleitet wird. Der Regenerator wird im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 510 °C bis etwa 816 °C

- 35 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 35 -

(950 °F; 1500 °F) und einem Druck von etwa 241 kPa (35 psig) betrieben. Das Sauerstoff enthaltende Gas kann Luft oder ein Gemisch aus einem Inertgas, wie Abgas oder Stickstoff, vermischt mit etwa 2 bis etwa 5 Vol.-% Sauerstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Regenerationsgases, sein. Der regenerierte Katalysator wird kontinuierlich aus dem Regenerator entnommen und in die Regenerationszone zurückgeführt. Eine typische Regeneration wird durchgeführt, um einen Kohlenstoffgehalt zu erzeugen, der unter 0,5 Gew.-%, bevorzugt unter 0,1 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, liegt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Die beiliegende Zeichnung zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wo ein vereinfachtes Fließdiagramm dargestellt ist. Es werden die verschiedenen Hilfsvorrichtungen, wie Pumpe, Kompressoren, Wärmeaustauscher und Ventile nicht dargestellt. Da der Fachmann sehr schnell den Bedarf und die Stelle solcher Hilfsvorrichtungen erkennt, ist das Weglassen zulässig und erlaubt eine Vereinfachung der Zeichnung. Dieses Verfahrensschema wird nur für die Erläuterung angegeben und soll die vorliegende Erfindung nicht beschränken.

Wie in der Figur dargestellt, wird Arabischer leichter Vakuumrückstand, der etwa 4 Gew.-% Schwefel, weniger als 0,5 Gew.-% Stickstoff und weniger als 100 ppm Nickel und Vanadium enthält, aus der Quelle 10 über die Leitung 11

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

2.10 069

- 36 -

in die Pumpe 12 entnommen, wobei er durch die Leitung 13 gepumpt wird. Ein Wasserstoff enthaltender Recyclisierungs-gasstrom wird von der Leitung 14 in die Leitung 13 gepumpt und mit dem Kohlenwasserstoffbeschickungsstrom unter Bildung eines gemischten Wasserstoff-Kohlenwasserstoffstroms vermischt. Der gemischte Wasserstoff-Kohlenwasserstoffstrom wird dann von der Leitung 13 in einen Ofen 15 geleitet, wo er auf eine Temperatur im Bereich von etwa 404 °C bis etwa 416 °C (760 °F; 780 °F) erhitzt wird. Der erwärmte Strom wird dann durch die Leitung 16 in die Reaktionszone 17 geleitet.

Die Reaktionszone 17 umfaßt eine oder mehrere Reaktoren, wovon jeder eines oder mehrere Festbetten an Katalysator enthält. Der Katalysator umfaßt eine Hydrierungskomponente, enthaltend 10 Gew.-% Molybdän, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, und 10 Gew.-% Chrom, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, auf einem großporigen, katalytisch aktiven Aluminiumoxid. Das Molybdän und das Chrom sind entweder in elementarer Form, als Oxide der Metalle, als Sulfide der Metalle oder als ihre Gemische vorhanden. Der Katalysator besitzt ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g, einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) und eine Porengrößenverteilung, gemäß der etwa 0 % bis etwa 10 % des Porenvolumens Porendurchmesser aufweist, die kleiner sind als 50 Å (5 nm), etwa 30 % bis etwa 80 % des Porenvolumens Porendurchmesser besitzen, die im Bereich von etwa 50 Å (5 nm) bis etwa 100 Å (10 nm) liegen, etwa 10 % bis etwa 50 % des Porenvolumens Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm)

- 37 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 37 -

bis etwa 150 Å (15 nm) besitzen und etwa 0 % bis etwa 10 % des Porenvolumens Porendurchmesser besitzt, die größer sind als 150 Å (15 nm).

Gegebenenfalls kann der Katalysator eine Hydrierungskomponente enthalten, die weiter etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% Kobalt, berechnet als CoO und bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% Kobalt, enthält.

Die bei diesem Schema verwendeten Betriebsbedingungen umfassen einen Wasserstoffpartialdruck von etwa 8,3 MPa bis etwa 11,0 MPa (1200 psia; 1600 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 404 °C bis etwa 416 °C (760 °F; 780 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,4 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 0,8 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate im Bereich von etwa 891 m³/m³ bis etwa 1425 m³/m³ (5000 SCFB; 8000 SCFB).

Der Abstrom aus der Reaktionszone 17 wird über die Leitung 18 in einen Hochtemperaturhochdruckgas-Flüssigkeitsseparator 19, wobei der Reaktordruck bei einer Temperatur im Bereich von etwa 404 °C bis etwa 416 °C (760 °F; 780 °F) betrieben wird. In dem Separator 19 wird Wasserstoff enthaltendes Gas von dem flüssigen Abstrom getrennt. Das Wasserstoff enthaltende Gas wird aus dem Separator 19 über die Leitung 20 geleitet. Es wird abgekühlt und in einen Separator 21 für leichte Kohlenwasserstoffe geleitet, wo die leichten Kohlenwasserstoffe von dem Wasserstoff enthaltenden Gas abgetrennt und über die Leitung 22 ent-

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 38 -

nommen werden. Das Wasserstoff enthaltende Gas wird in einen Wäscher 24 geleitet, wo der Schwefelwasserstoff entfernt oder aus dem Gas herausgewaschen wird. Der Schwefelwasserstoff wird dann aus dem System über die Leitung 25 entnommen. Das gewaschene, Wasserstoff enthaltende Gas wird dann durch die Leitung 14 geleitet, wo es gegebenenfalls mit Zusatzwasserstoff über die Leitung 26 vermischt wird. Der Wasserstoff enthaltende Gasstrom wird dann in den Kohlenwasserstoffbeschickungsstrom in die Leitung 13, wie zuvor beschrieben, eingeleitet.

Der Flüssigkeitsteil des Abstroms wird aus dem Hochtemperaturhochdruckgas-Flüssigkeitsseparator 19 über die Leitung 27 in die Hochtemperaturespannungsdestillationstrommel 28 geleitet. In der Destillationsentspannungstrommel 28 wird der Druck auf Atmosphärendruck verringert und die Temperatur des Materials liegt im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 427 °C (700 °F; 800 °F). In der Entspannungstrommel 28 werden die leichten Kohlenwasserstoffe, die nicht nur das Naphtha, sondern auch solche Destillate, die bis zu einer Temperatur von etwa 288 °C bis etwa 316 °C (550 °F; 600 °F) siedend, die Brennöle enthalten, von dem Rest des Produkts durch Entspannung abdestilliert und aus dem System über die Leitung 29 entnommen. Solche leichten Kohlenwasserstoffe, die etwa 1 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-% C₄-Material, etwa 2 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% Naphtha [C₅-bis-182 °C (C₅-bis-360 °F)-Material] und etwa 10 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% 182 °C bis 343 °C-Material (360 °F bis 650 °F), bezogen auf die Kohlenwasserstoffbeschickung, enthalten, können in ihre verschiedenen Komponenten getrennt werden und zu Lagereinheiten oder anderen Behandlungseinheiten geleitet werden.

- 39 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 39 -

Das schwerere Material, das von den leichten Kohlenwasserstoffen abgetrennt wird, d.h. Material, das bei einer Temperatur über etwa 316 °C (600 °F) siedet und in einer Menge von etwa 60 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterial, vorhanden ist, wird aus der Entspannungsdestillationstrommel 25 über die Leitung 30 entfernt. Mindestens ein Teil dieses schweren Materials wird als Beschickungsmaterial für eine fluide, katalytische Spaltungseinheit verwendet und im folgenden als Beschickung für die katalytische Spaltungsvorrichtung bezeichnet. Solches flüssiges Material enthält etwa 6 Gew.-% bis etwa 1,2 Gew.-% Schwefel, etwa 1,0 Gew.-% bis etwa 3,0 Gew.-% Asphaltene und etwa 5 ppm bis etwa 15 ppm Nickel und Vanadium. Mehr als 50 % des 538 °C+-Materials (1000 °F+) werden in 538 °C--Material (1000 °F-) umgewandelt.

Das Beschickungsmaterial für die katalytische Spaltungseinheit wird von der Leitung 30 durch die Leitung 31 geleitet. In der Leitung 31 wird Gasöl beigemischt, das aus dem Rohmaterial erhalten wird, aus dem der Arabische leichte Vakuumrückstand in der Quelle 10 erhalten wird. Das Gasöl wird in die Leitung 31 über die Leitung 32 eingeleitet. Das entstehende Gemisch, etwa 70 % Gasöl und 30 % hydrobehandeltes Produkt, wird über die Leitung 31 in eine katalytische Spaltzone 33 geleitet, die eine an sich bekannte, katalytische Wirbelspaltungseinheit ist. Die folgenden nützlichen Produkte werden aus der katalytischen Spaltungszone entnommen: 50 Vol.-% bis 70 Vol.-% im Bereich von Benzin siedendes Material über die Leitung 34; 20 Vol.-% bis 40 Vol.-% Destillate über die Leitung 35; und 0 Vol.-% bis 20 Vol.-% schwere Destillate über die Leitung 36.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 40 -

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Zwei Katalysatoren werden bei den in den folgenden Beispielen 2, 3 und 4 beschriebenen Versuchen verwendet.

Der erste dieser zwei Katalysatoren, der im folgenden als Katalysator A bezeichnet wird, ist ein im Handel erhältlicher Katalysator, der ungefähr 1 Gew.-% NiO auf einem großporigen, feuerfesten Oxid enthält, und ein Porenvolumen von 0,99 ccm/g, eine Oberfläche von 243 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 162 Å (16,2 nm) besitzt. Dieser Katalysator wird als Demetallisierungskatalysator verwendet.

Der zweite Katalysator, der im folgenden als Katalysator B bezeichnet wird, wird so hergestellt, daß er 1,1 Gew.-% CoO, 8,2 Gew.-% MoO₃ und 8,2 Gew.-% Cr₂O₃, bezogen auf das gesamte Katalysatorgewicht, auf großporigem, katalytisch aktiven Aluminiumoxid enthält. Eine 63,8 g Probe von Aero-100 Aluminiumoxid, erhalten von American Cyanamid Company, wird mit einer Lösung imprägniert, die Ammoniumdichromat und Ammoniummolybdat enthält. Das Aero-100 Aluminiumoxid liegt in Form von 1,17 bis 0,83 mm (14 bis 20 mesh)-Material vor und wurde zuvor bei einer Temperatur von etwa 649 °C (1200 °F) in Luft während einer Zeit von 2 Std. kalziniert.

Die Lösung, die zum Imprägnieren verwendet wurde, wurde durch Auflösen von 10,6 g Ammoniumdichromat und 8,3 g Ammoniummolybdat in 80 ml destilliertem Wasser hergestellt.

- 41 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 41 -

Das zu imprägnierende Aluminiumoxid wird zu der Lösung gegeben und das entstehende Gemisch wird über Nacht stehen gelassen.

Das imprägnierte Aluminiumoxid wird anschließend unter einer Wärmelampe in statischer Luft über Nacht zur Entfernung von überschüssigem Wasser getrocknet. Das getrocknete Material wird dann in statischer Luft bei einer Temperatur von 538 °C (1000 °F) während einer Zeit von 2 Std. calciniert.

Die Hälfte des calcinierten Materials wird mit einer Lösung von Kobaltnitrat imprägniert. Diese Lösung wird hergestellt, indem man 1,2 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml destilliertem Wasser löst. Das Gemisch aus calciniertem Material und Lösung wird über Nacht stehengelassen.

Das Material wird dann unter einer Wärmelampe in statischer Luft während einer Zeit von etwa 2 Std. getrocknet. Das getrocknete Material wird in statischer Luft bei einer Temperatur von 538 °C (1000 °F) während einer Zeit von 2 Std. calciniert. Der fertige Katalysator, Katalysator B, ist eine bevorzugte Ausführungsform des Katalysators, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird. Seine Eigenschaften werden in der folgenden Tabelle I aufgeführt.

- 42 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 42 -

Tabelle I - Katalysatoreigenschaften

Katalysator	B
Hydrierungskomponente, Gew.-%	
CoO	1,1
Cr ₂ O ₃	8,2
MoO ₃	8,2
Physikalische Eigenschaften	
Oberfläche, m ² /g	176
Porenvolumen, ccm/g	0,55
Durchschnittl. Porendurchmesser, Å	125
nm	12,5
% der Porenvolumen mit:	
0 - 50 Å (0 - 5 nm) Poren	3,9
50-100 Å (5 -10 nm) Poren	66,3
100-150Å (10-15 nm) Poren	28,9
150-200Å (15-20 nm) Poren	0,3
200-300Å (20-30 nm) Poren	0,3
300-400Å (30-40 nm) Poren	0,1
400-600Å (40-60 nm) Poren	0,2
Schüttgewicht, g/ccm	0,83

Beispiel 2

Die Katalysatoren A und B werden zur Behandlung eines Gach Saran-Atmosphärenrückstands, der im folgenden als Be-
schickungsmaterial A bezeichnet wird, verwendet und dessen
Eigenschaften in der folgenden Tabelle II aufgeführt sind.
Dieser Versuch wird im folgenden als Versuch Nr. 1 bezeichnet.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 43 -

Tabelle II - Eigenschaften des Beschickungsmaterials

Beschickungsmaterial	A	B	C
Kohlenstoff, Gew.-%	85,48	84,91	82,16
Wasserstoff, Gew.-%	11,44	10,61	9,50
H/C (Atomverhältnis)		1,499	
Stickstoff, Gew.-%	0,46	0,34	0,70
Schwefel, Gew.-%	2,41	4,07	6,91
Nickel, ppm	60	17,5	152
Vanadium	159	51,1	407
538 °C-Fraktion (1000 °F)		13,6	0
Ramsbottom-Kohlenstoff, Gew.-%		15,2	20,0
Schwere, °API	17,0	8,8	1,5
Asphaltene, Gew.-%		8,0	19,0
Öle, Gew.-%		39,2	
Harze, Gew.-%		52,8	
Harze/Asphaltene		6,6	
Kohlenstoffrückstand	9,0		
Fließpunkt	+27 °C(+80°F)		
Viskosität, Cs			
bei 150 °C	133,2		
bei 210 °C	32,1		

Der Versuch Nr. 1 wurde in einer Testeinheit in halbtechnischem Maßstab unter Verwendung von automatischen Kontrollen für den Druck, die Strömung der Reaktionsteilnehmer und der Temperatur durchgeführt. Der Reaktor besteht aus einem rostfreien Rohr mit schwerer Wand mit einem Durchmesser von 0,95 cm (3/8 inch). Ein 0,32 cm (1,8-inch)-Außendurchmesser-Thermoelement erstreckt sich durch das Zentrum des Reaktors. Der Reaktor wird mit einem elektrisch erwärmten

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 44 -

Stahlblock erhitzt. Das Kohlenwasserstoffbeschickungs-
material wird in die Einheit mit einer Ruska-Pumpe, einer
positiven Ersatzpumpe bzw. Vertrennungspumpe, eingelagert.

Die Katalysatoren werden in den Reaktor wie folgt einge-
leitet: Eine 25,4 cm-Schicht (10 inch) aus 2,38 bis 2,00
mm (8 bis 10 mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen wird zuerst
in den Reaktor eingeleitet. Auf diese Trägerschicht gibt
man 9,5 g/11,5 ccm) Katalysator B und auf den Katalysator
B gibt man 4,0 g (11,5 ccm) Katalysator A. Diese beiden
Katalysatorschichten nehmen 30,5 cm (12 inch) der Reaktor-
länge ein. Auf die Schicht aus Katalysator A gibt man eine
15,2 cm (6 inch) Schicht aus 2,38 bis 2,00 mm (8 bis 10 mesh)
feuerfesten Tonerdeteilchen. Der Katalysator befindet sich
in einem kreisförmigen Raum zwischen dem Thermoelement
und der Innenwand des Reaktors mit einem Innendurchmesser
von 0,95 cm (3/8 inch).

Vor der Verwendung werden die Katalysatoren in ruhender
Luft bei einer Temperatur von etwa 538 °C (1000 °F) während
1 Std. calciniert, anschließend ausreichend in einem Exika-
tor abgekühlt und dann in den geeigneten Reaktor gegeben.

Die Katalysatoren werden dann der folgenden Vorbehandlung
unterworfen. Der Reaktor wird in den Reaktorblock bei
einer Temperatur von 149 °C (300 °F) gegeben. Ein Gasge-
misch, das 8 Mol-% Schwefelwasserstoff in Wasserstoff
enthält, wird über den Katalysator in einer Rate von 28,3 l/h
(SCFH; 1 standard cubic foot) bei einem Druck von 3,5 MPa
(500 psig) und einer Temperatur von etwa 149 °C (300 °F)
geleitet. Nach 10 bis 15 Min. dieser Behandlung wird die
Temperatur des Bloks auf 204 °C (400 °F) erhöht. Nachdem

- 45 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

. 210 069 - 45 -

mindestens eine weitere Stunde an Zeit vergangen ist und mindestens 28,3 l Gasgemisch (1 standard cubic foot) durch das System durchgeleitet worden sind, wird die Temperatur des Blocks auf 371 °C (700 °F) erhöht. Dann wird das Gasgemisch durch die Katalysatorschicht während mindestens einer weiteren Stunde in einer Menge von mindestens 28,3 l (1 standard cubic foot) geleitet. Zu diesem Zeitpunkt wird die Einleitung des Gasgemisches abgestellt, Wasserstoff wird in die Einheit bei einem Druck von 8,4 MPa (1200 psig) eingeleitet, die Wasserstoffströmung wird in einer Rate von etwa 17 l/h (0,6 SCFH) eingestellt und die Temperatur wird erhöht, so daß man eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur von 404 °C (760 °F) erhält. Anschließend wird eine Kohlenwasserstoffströmung in einer Rate eingestellt, die eine LHSV von 0,4 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator ergibt. Der Abstrom aus der Reaktionszone wird in einer Aufnahmevorrichtung für das flüssige Produkt gesammelt, während der Wasserstoff und das Gas, die gebildet wurden, durch das Druckkontrollventil geleitet werden und dann durch ein nasses Testmeter in einen geeigneten Abzug geleitet werden.

Nach einer Zeit von 2 Tagen hat sich die durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur auf 416 °C (780 °F) erhöht.

Nachdem der Versuch bei einem gegebenen Satz von Bedingungen einen stationären Zustand erreicht hat, wird eine Materialbilanz während einer Zeit von 16 bis 18 Std. durchgeführt. Leichte Kohlenwasserstoffe werden von dem Abgas durch eine Reihe von Kaltfallen während der Zeit der Ma-

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 46 -

terialbilanz gesammelt. Gegen Ende der Zeit werden die eingefangenen leichten Kohlenwasserstoffe expandiert, volumetrisch gemessen und gaschromatographisch analysiert. Die flüssigen Produkte werden gewogen und auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff, Nickel, Vanadium, Kohlenstoffreste und die Siedepunktverteilung analysiert. Der Wasserstoffverbrauch wird auf der Grundlage eines Beschickungsmaterials und auf dem Restprodukt Kohlenstoff berechnet.

Bei dem Versuch Nr. 1 beträgt die Beschickungsrate 9,3 ccm/h; diese Rate ergibt für jeden Katalysator eine LHSV von 0,8 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Gesamt-LHSV von 0,4 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator. Der Reaktor wird isothermisch betrieben, wobei beide Katalysatorschichten eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur von 416 °C (780 °F) aufweisen. Der gesamte Wasserstoffdruck wird bei 8,3 MPa (1200 psig) gehalten, wobei man eine Wasserstoffströmungsrate von etwa 1425 m³/m³ (8000 SCFB) verwendet.

Die Eigenschaften des während des fünften Tages am Öl erhaltenen Produkts sind in der folgenden Tabelle III aufgeführt.

Die Qualität des Produkts ist so, daß die 316 °C+-Fraktion (600 °F+) als Beschickungsmaterial für die katalytische Spaltung verwendet werden kann.

- 47 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 47 -

Tabelle III - Produkteigenschaften

Versuch Nr.	1
Schwere, °API	25,3
Dichte bei 15 °C, g/cm	0,9019
Kohlenstoff, Gew.-%	86,87
Wasserstoff, Gew.-%	12,13
Schwefel, Gew.-%	0,43
Stickstoff, Gew.-%	
Kohlenstoffrückstand, Gew.-%	3,46
Nickel, ppm	7
Vanadium, ppm	2
C ₄ -Ausbeute, Gew.-%	2,07

Simulierte Destillation des
flüssigen Produkts

IBP-182 °C (IBP-360 °F), Gew.-%	5,0
182-343 °C (360-650 °F), Gew.-%	24,0
343-538 °C (650-1000 °F), Gew.-%	49,5
538°C+ (1000°F+), Gew.-%	21,5

Wasserstoffverbrauch

SCFB	
zur Flüssigkeit	320
zu C ₁ -C ₄	123
zu H ₂ S und NH ₃	<u>83</u>
	526

Wasserstoffverbrauch

m ³ /m ³	
zu Flüssigkeit	57
Zu C ₁ -C ₄	22
Zu H ₂ S und NH ₃	<u>15</u>
insgesamt	94

- 48 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/20 069

210 069 - 48 -

Wiedergewinnung, Gew.-%

101,3

Beispiel 3

Der Katalysator B wird zur Behandlung eines leichten Arabischen Vakuumrückstandes (Light Arabian Vacuum Resid), der im folgenden als Beschickungsmaterial B bezeichnet wird, verwendet und dessen Eigenschaften in der obigen Tabelle II aufgeführt werden. Dieser Versuch wird im folgenden als Versuch Nr. 2 bezeichnet.

Der Versuch Nr. 2 wird in einer Einheit durchgeführt, die ähnlich ist, wie im obigen Beispiel 2 beschrieben wurde. Der Reaktor wird wie folgt beschickt: Eine 25,4 cm (10 inch) Schicht aus 2,38 bis 2,00 mm (8 bis 10 mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen wird in den Reaktor gegeben. Dann werden 14,9 g Katalysator B (27,9 cm) [11 inch] auf die feuerfesten Tonerdeteilchen gegeben. Der Katalysator liegt in Form von 1,17 bis 0,83 mm (14 bis 20 mesh) Teilchen vor. Über den Katalysator gibt man eine 17,8 cm (7 inch) Schicht aus 2,38 bis 2,00 mm (8 bis 10 mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen.

Der Versuch Nr. 2 wird auf ähnliche Weise in Gang gebracht wie bei Beispiel 2. Der Versuch wird bei einem Druck von 8,4 MPa (1200 psig), einer durchschnittlichen Katalysatorschichttemperatur von 427 °C (800 °F) und einer LHSV von 0,59 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator durchgeführt.

Die ersten 3 Tage am Strom beträgt die durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur etwa 404 °C (760 °F). Dann

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 49 -

wird diese durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur auf 416 °C (780 °F) erhöht und diese letztere Temperatur wird mit dem 7. Tag am Öl gehalten. Dann wird die Temperatur auf 427 °C (800 °F) erhöht und auf diesem Wert gehalten. Eine Produktprobe wird während des 9. Tages an Öl entnommen. Die Ergebnisse der Versuche, die mit dieser Produktprobe durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle IV angegeben. In Tabelle IV sind weiterhin die Werte für ein Gemisch aus der Produktprobe (28 %) und leichtem Arabischen Gasöl (72 %) angegeben. Dieses Gasöl wird von einem Rohmaterial erhalten, aus dem der Arabische leichte Vakuumrückstand stammt. Das Gemisch besitzt das Verhältnis von Rest zu Gasöl, das man in Arabischem leichtem Rohmaterial feststellt.

Die Werte in Tabelle IV zeigen, daß das hydrobehandelte Produkt und das Gemisch aus hydrobehandeltem Produkt und jungfräulichem Gasöl eine ausreichende Qualität besitzen und als Beschickungsmaterial für die katalytische Spaltung verwendet werden können. Der Schwefelgehalt des Gemisches ist niedriger als der des jungfräulichen Gasöls, aber der Stickstoffgehalt hat sich erhöht. Der erhöhte Asphaltengehalt und die geringe Änderung in der API-Schwere haben nur einen geringen Einfluß auf die Spaltungsqualität. Das Gemisch besitzt einen höheren Siedebereich und Kohlenstoffrückstand. Der Koks, der mit dem Spaltungskatalysator erzeugt wird, kann sich um so viel wie 2 Gew.-% erhöhen, jedoch ist es mit Modifizierungen zur Erhöhung der Koksabbrennkapazität möglich, den hydrobehandelten Vakuumrückstand als Beschickungsmaterial für eine katalytische Spaltungsvorrichtung zu verwenden, die zur Handhabung von Gasölen gebaut ist.

Tabelle IV - Produkteigenschaften der gesamten Flüssigkeit

Versuch Nr.	2	-	2	3	3
Flüssigkeit	leichter Arab. hydrobehand. leichtes Arab. Gemisch hydrobehand. Gemisch				
	Vakuumrückstand Produkt (P) Gasöl (GO)				
Asphaltene, Gew.-%	8,0	1,7	0,0	0,5	0,9
538 °C-(1000°F-), Gew.-%	13,6	70,2	88,5	83,4	63,8
538 °C+(1000°F+), Gew.-%	-	-	-	-	-
Umwandlung, Gew.-%	-	65,5	-	-	-
Ramsbottom					
Kohlenstoff, Gew.-%	15,2	8,4	0,38	2,6	5,6
Ni, ppm	17,5	3,6	1	1,8	2,5
V, ppm	51,1	3,6	1	1,8	0,8
Schwefel, Gew.-%	4,1	0,76	2,5	2,1	0,32
Stickstoff, Gew.-%	0,34	0,2	0,07	0,11	0,2
Schwere, °API	8,8	20,9	23,2	22,5	22,0
Dichte bei 15 °C, g/ccm	1,0080	0,9280	0,9142	0,9183	0,9177

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 51 -

Beispiel 4

Ein zweiter Versuch, der die Hydrobehandlung des Beschik-
kungsmaterials B in Anwesenheit des Katalysators B betrifft,
wird durchgeführt. Jedoch beträgt der Druck bei diesem
zweiten Versuch 11,1 MPa (1600 psig) und die LHSV wird
zwischen 0,25 und 0,50 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde
pro Volumen Katalysator variiert. Dieser Test wird im
folgenden als Test Nr. 3 identifiziert.

Die halbtechnische Versuchseinheit beim Test Nr. 3 ist
ähnlich, wie sie bei Beispiel 2 beschrieben wurde, jedoch
werden zwei Reaktoren der Größe, wie sie in den Beispielen 2
und 3 verwendet wurden, in Reihen bei diesem Test verwen-
det. In den ersten Reaktor gibt man 14,8 g Katalysator
(20 ccm) als 1,17 bis 0,83 mm (14 bis 20 mesh) Material
auf eine 25,4 cm Schicht (10 inch) aus 2,38 bis 2,00 mm
(8 bis 10 mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen und eine
20,8 cm (8 inch) Schicht aus 2,38 bis 2,00 mm (8 bis 10
mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen werden über den Kata-
lyikator gegeben. In den zweiten Reaktor gibt man 14,9 g
Katalysator (20 ccm) als 1,17 bis 0,83 mm (14 bis 20 mesh)
Material auf eine 25,4 cm (10 inch) Schicht aus 2,38
bis 2,00 mm (8 bis 10 mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen
und eine 20,3 cm Schicht (8 inch) aus 2,38 bis 2,00 mm
(8 bis 10 mesh) feuerfesten Tonerdeteilchen wird auf den
Katalysator gegeben. In jedem Reaktor ist die Katalysator-
schicht etwa 25,4 cm (10 inch) lang.

Die Katalysatorvorbehandlung und der Beginn des Versuchs
sind ähnlich wie bei den Beispielen 2 und 3. Es wird jedoch
ein Versuchsdruck von 11,1 MPa (1600 psig) verwendet.
Der Versuch wird mit einer durchschnittlichen Katalysator-

- 52 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 52 -

schichttemperatur von 404 °C (760 °F), einer LHSV von 0,50 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und einem Gesamtdruck von 11,1 MPa (1600 psig) begonnen. Nach 2 Tagen wird die Temperatur auf 416 °C (780 °F) erhöht. Diese letztere Temperatur und ein 11,1 MPa (1600 psig) Druck werden dann während des Versuchs aufrechterhalten. Die LHSV wird auf 0,25 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator nach 7 Tagen am Öl geändert und dann wieder auf 0,50 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator nach 29 Tagen am Öl geändert. Am 34. Tag am Öl wird das Beschickungsmaterial zu demetallisiertem Teersandvakuumrückstand geändert, der im folgenden als Beschickungsmaterial C bezeichnet wird. Die Eigenschaften des Beschickungsmaterials C wurden in der obigen Tabelle II aufgeführt. Nach 45 Tagen am Öl wird das Beschickungsmaterial C abgestellt und es wird wieder Beschickungsmaterial B verwendet. Während dieses Versuchs werden verschiedene Massenbilanzen durchgeführt und die Werte, die man bei diesen Massenbilanzen erhält, sind in der folgenden Tabelle V aufgeführt. Eine Zusammenfassung der während des Versuchs Nr. 3 erhaltenen Werte ist in der folgenden Tabelle VI angegeben. Zusätzlich sind die Werte angegeben, die man aus hydrobehandeltem Produkt, das aus dem Versuch Nr. 3 stammt, und aus einem Gemisch aus leichtem Arabischen Gasöl (72 %) und solchem hydrobehandeltem Produkt (28 %) erhält, in der obigen Tabelle IV aufgeführt.

Bei diesem Versuch Nr. 3 ist am 7. Tag am Öl die 538 °C+-Umwandlung (1000 °F+) 42 %, die Asphaltenumwandlung beträgt 80 %, die Desulfurisierung beträgt 90 % und die Nickel- und Vanadiumentfernung betragen 80 % bzw. 91 %. Nach 27 Tagen am Öl und einer Abnahme in der LHSV und einer Zunahme der

- 53 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/210 069

210 069 - 53 -

Gasrate erhöht sich die Umwandlung des schweren Materials auf 53 %, während die Asphaltenumwandlung und die Desulfurierung sich bei 83 % bzw. 93 % einstellen. Nach 29 Tagen am Öl erhöht sich die LHSV auf 0,50 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und die schwere Materialumwandlung beträgt 41 %, die Asphaltenumwandlung beträgt 79 % und die Desulfurierung beträgt 81 %. Somit sind die Werte für die Umwandlung des schweren Materials und die Asphaltene nach 29 Tagen am Öl ähnlich wie solche, die man an 7 Tagen am Öl erhält. Nach 38 Tagen am Öl und der Änderung des Beschickungsmaterials C beträgt die Umwandlung an schwerem Material 35 %, die Asphaltenumwandlung beträgt 80 %, die Desulfurierung beträgt 83 %, die Nickelentfernung beträgt 74 % und die Vanadiumentfernung beträgt 97 %. Nach 45 Tagen am Öl wird das Beschickungsmaterial B erneut für weitere 5 Tage am Öl verwendet. Der Schwefel und die Schwerewerte sind etwas schlechter als die Werte, die man erhält, bevor man das Beschickungsmaterial C, das Schwermetall enthält, verwendet. Jedoch hat sich der Asphaltengehalt von etwa 1,65 % auf etwa 2,3 % erhöht, d.h. die Umwandlung des Asphalts hat sich von etwa 79 % auf etwa 71 % erniedrigt.

Der gegen Ende des Versuchs Nr. 3 verwendete Katalysator enthält 17 Gew.-% Kohlenstoff.

Tabelle V - Versuch Nr. 3 - Massenbilanzen und Wasserstoffverbrauch

Der Katalysator B wurde verwendet

Tage am Öl	7	14	38
Beschickungsmaterial	B	B	B
durchschnittl. Katalysatorschichttemperatur, °F	780	780	780

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 54 -

Druck, psig	1600	1600	1600
MPa	11,1	11,1	11,1
LHSV	0,50	0,25	0,50
Gasrate, SCFB	5700	10400	8100
m ³ /m ³	1015	1852	1443
flüssige Beschickung, g	264,9	177,1	163,5
verwendeter Wasserstoff, g	2,7	1,9	1,5
Gesamtbeschickung, g	267,6	179,0	165,0
flüssiges Produkt, g	252,6	167,5	159,6
gasförm. Kohlenwasserstoffe, g	0,4	0,2	0,5
NH ₃ + H ₂ S, g	10,7	7,7	3,6
gesamtes Produkt, g	263,7	175,4	163,7
Gew. Bilanz, % Verlust oder Gewinn	-1,5	-2,0	-0,8
flüssiges Produkt			
% C	87,53	87,54	86,84
% H	11,68	11,70	11,41
% N	0,23	0,20	0,45
% S	0,45	0,24	0,46
gesamt, %	99,89	99,68	99,16
Produktverteilung ⁽¹⁾ , Gew. %			
H ₂ S + NH ₂	4,05	4,37	2,20
C ₁ -C ₄	0,41	0,67	0,47
IBP-232°C (IBP-450°F), flüssig	5,74	7,03	10,80
232°C-343°C (450-650°F), flüssig	8,31	20,14	17,81
343°C-538°C (650-1000°F), flüssig	33,21	34,94	40,88
538°C+(1000 °F), flüssig	48,25	32,85	27,84
Wasserstoffverbrauch, SCFB			
flüssiges Produkt	478	490	467
gasförmige Kohlenwasserstoffe	22	36	22
H ₂ S	151	160	80
NH ₃	13	16	25
gesamt	664	702	594

- 55 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/210 069

210 069

- 55 -

Wasserstoffverbrauch, m³/m³

flüssiges Produkt	85	87,3	83,2
gasförmige Kohlenwasserstoffe	3,9	6,4	3,9
H ₂ S	26,9	28,5	14,3
NH ₃	2,3	2,9	4,5
gesamt	118,3	125,0	105,9

(1) Alles normalisiert auf 100 Gew.-% Bilanz.

210 069

- 56 -

AP C 10 G/ 210 069

Tabelle VI - Weitere Werte, die man beim Versuch Nr. 3 erhält

Tage am Öl	2	5	7	14	27	29	38	44	45	47	49
Beschickungsmater.	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B	B
Wasserstoff, SCFB	5700	5700	5700	10400	10400	8100	8100	8100	8100	8100	8100
LHSV	0,50	0,50	0,50	0,25	0,25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Temp., °F											
Reaktor Nr. 1	760	781	780	780	780	780	780	780	-	780	780
Reaktor Nr. 2	760	780	780	781	780	-	-	-	-	-	-
Temp., °C											
Reaktor Nr. 1	404	416	416	416	416	416	416	416	-	416	416
Reaktor Nr. 2	404	416	416	416	416	-	-	-	-	-	-
Schwefel, Gew.-%	0,40	0,39	0,45	0,24	0,30	0,72	0,38	0,38	0,90	0,92	0,92
Schwere, °API	20,1	20,5	20,5	21,6	21,6	19,9	20,9	20,9	18,2	-	18,6
Dichte, 15°C, g/ccm	0,9308	0,9304	0,9034	0,9237	0,9237	0,9341	0,9280	0,9280	0,9447	-	0,9422
538°C-(1000°F-), Gew.-%	44,4	54,0	49,5	65,4	59,2	48,8	71,4				
538°C+(1000°F+), Gew.-%	35,6	46,8	41,7	60,0	52,8	40,7	66,9				
Umwandlung, Gew.-%		3,1	3,5	0,90	2,9		15,1				
Ni, ppm		4,4	4,6	1,9	0,75		2,5				
V, ppm		1,50	1,60	1,10	1,37	1,69	1,28	1,40	2,10	2,25	2,32
Asphalten, Gew.-%	1,10										
Ramsbottom											
Kohlenstoff, Gew.-%			6,43	5,6			6,6				
C, Gew.-%			87,53	87,54			86,84				
H, Gew.-%			11,68	11,70			11,40				
H/C, Gew.-%			,60	1,60							
N, Gew.-%							0,45				

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 57 -

Aus der Tabelle V folgt, daß bei dem Versuch Nr. 3 der Wasserstoffverbrauch niedrig ist. Das Beschickungsmaterial C, das demetallisierte Teersandbeschickungsmaterial, verbraucht ungefähr $12,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (70 SCFB) weniger Wasserstoff.

Die von Versuch Nr. 3 in Tabelle IV dargestellten Werte zeigen wieder, daß das Gemisch aus hydrobehandeltem Material und jungfräulichem Gasöl geeigneterweise als katalytisches Spaltungsbeschickungsmaterial verwendet werden kann. Die in Tabelle VI aufgeführten Werte zeigen, daß das hydrobehandelte Produkt mit Vorteil in eine katalytische Spaltungsvorrichtung geleitet werden kann.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 58 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren für die Hydrobehandlung und Spaltung eines Metalle, Asphaltene, Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen enthaltenden schweren Kohlenwasserstoffstroms, gekennzeichnet dadurch, daß man (a) den Strom in einer Hydrobehandlungszone unter Hydrobehandlungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Hydrobehandlungskatalysator, der Molybdän und Chrom enthält, wobei das Molybdän und das Chrom in Elementarform als Oxide, als Sulfide oder ihre Gemische, abgeschieden auf einem großporigen, katalytisch aktiven Aluminiumoxid, vorhanden sind, zur Reduzierung des Metallgehaltes in dem Strom zur Umwandlung der Asphaltene, Stickstoffverbindung und Schwefelverbindung in dem Strom und unter Bildung eines hydrobehandelten Produktstroms behandelt, und wobei der Hydrobehandlungskatalysator ein Porenvolumen im Bereich von etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,4 ccm/g bis etwa 0,8 ccm/g, eine Oberfläche im Bereich von etwa 150 m²/g bis etwa 300 m²/g und einen durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 200 Å (20 nm) aufweist; und (b) man mindestens einen Teil des hydrobehandelten Produktstroms in einer katalytischen Spaltungszone bei katalytischen Spaltungsbedingungen und in Anwesenheit eines Spaltungskatalysators unter Bildung von Benzin und Destillaten in verbesserten Ausbeuten katalytisch spaltet.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 59 -

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit einem Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Molybdän in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.% bis etwa 15 Gew.%, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist, und daß das Chrom in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrobehandlungskatalysator etwa 0 % bis etwa 10 % von seinem Porenvolumen an Poren enthält, die Durchmesser aufweisen, die kleiner sind als 50 Å (5 nm), etwa 30 % bis etwa 80 % seines Porenvolumens Poren sind mit Durchmessern von etwa 50 Å (5 nm) bis etwa 100 Å (10 nm), etwa 10 % bis etwa 50 % seines Porenvolumens Poren mit Durchmessern von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 150 Å (15 nm) sind und etwa 0 % bis etwa 10 % seines Porenvolumens Poren sind mit Durchmessern, die größer sind als 150 Å (15 nm).
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrobehandlungskatalysator Kobalt enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Strom in einer Entmetallisierungszone bei Entmetal-

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 60 -

lisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Entmetallisierungskatalysator vor der Behandlung des Stroms in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator kontaktiert wird.

7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Wasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Vol. Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.

8. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Wasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator, und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.

9. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 61 -

ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.

10. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Strom in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt wird, bevor der Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator behandelt wird.
11. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von 0,1 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFV) umfassen.
12. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Molybdän in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als MoO₃ und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist, und daß das Chrom in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr₂O₃ und bezogen auf das Gesamtgewicht des

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 62 -

Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist.

13. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Strom in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt wird, bevor der Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator behandelt wird.
14. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
15. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Kobalt in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 Gew.% bis etwa 5 Gew.-%, berechnet als CoO und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist, daß Molybdän in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als MoO_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist, und daß das Chrom in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist.
16. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Hydrobehandlungskatalysator etwa 0 % bis etwa 10 % seines Porenvolumens an Poren umfaßt, die Durchmesser aufweisen, die kleiner sind als $50 \text{ \AA}$ (5 nm), etwa 30 % bis etwa 80 % seines Porenvolumens Poren mit Durchmessern von etwa $50 \text{ \AA}$ (5 nm) sind, etwa

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 63 -

10 % bis etwa 50 % seines Porenvolumens Poren mit Durchmessern von etwa 100 Å (10 nm) bis etwa 150 Å (15 nm) sind und etwa 0 % bis etwa 10 % seines Porenvolumens Poren mit Durchmessern sind, die größer sind als 150 Å (15 nm).

17. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator in eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.
18. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 64 -

19. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit einem Gasöl unter Bildung eines Gemisches vermischt wird, bevor es in der katalytischen Spaltungszone katalytisch gespalten wird.
20. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
21. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß man einen Strom in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt, bevor man den Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator kontaktiert.
22. Verfahren nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
23. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
24. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß

- 65 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 65 -

der Strom in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt wird, bevor der Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator kontaktiert wird.

25. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.
26. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß das Kobalt in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, berechnet als CoO und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist, daß das Molybdän in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, berechnet als MoO₃ und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist, und daß das Chrom in einer Menge im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, berechnet als Cr₂O₃ und bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrobehandlungskatalysators, vorhanden ist.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069

- 66 -

27. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß man den Strom in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt, bevor der Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator kontaktiert wird.
28. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
29. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
30. Verfahren nach Punkt 26, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
31. Verfahren nach Punkt 26, gekennzeichnet dadurch, daß man den Strom in einer Demetallisierungszone bei Demetallisierungsbedingungen und in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Demetallisierungskatalysator behandelt, bevor der Strom in der Hydrobehandlungszone mit dem Hydrobehandlungskatalysator kontaktiert wird.

- 67 -

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 67 -

32. Verfahren nach Punkt 26, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator, und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.
33. Verfahren nach Punkt 27, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.
34. Verfahren nach Punkt 30, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrobehandlungsbedingungen einen Wasserstoffpartialdruck im Bereich von etwa 6,9 MPa bis etwa 20,7 MPa (1000 psia; 3000 psia), eine durchschnittliche Katalysatorschichttemperatur im Bereich von etwa 371 °C bis etwa 438 °C (700 °F; 820 °F), eine LHSV im Bereich von etwa 0,1 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator bis etwa 3 Volumen Kohlenwasserstoff pro Stunde pro Volumen Katalysator und eine Wasserstoffrecyclisierungsrate oder Wasserstoffadditionsrate im Bereich von etwa 356 m³/m³ bis etwa 2672 m³/m³ (2000 SCFB; 15 000 SCFB) umfassen.

20. 7. 1979

AP C 10 G/ 210 069

210 069 - 68 -

35. Verfahren nach Punkt 31, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des hydrobehandelten Produktstroms mit Gasöl unter Bildung eines Gemisches vor der katalytischen Spaltung in der katalytischen Spaltungszone vermischt wird.

Hierzu / Seite Zeichnung

Zusatzwasserstoff

