



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1572 01

Int.Cl.³ 3(51) C 10 G 69/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 10 G/ 2268 366

(22) 06.01.81

(44) 20.10.82

- (71) ADW DER DDR, BERLIN;DD;
(72) ZIMMERMANN, GERHARD,PROF. DR. HABIL.;GUENSCHER, HUBERT,DR. RER. NAT.;
ANDERS, KLAUS,DR. RER. NAT.;NOWAK, SIEGFRIED,PROF. DR. SC. NAT.;DD;
VIEWEG, HANS-GUENTHER,DR. RER. NAT.;PRAG, MANFRED,DR. RER. NAT.;
BAETZ, ROBERT,DR. RER. NAT.;SCHLEMMER, LEO,DIPL.-CHEM.;DD;
SCHOENFELDER, DIETER,DIPL.-CHEM.;KOETTER, GUDRUN,DIPL.-ING.;NETTE, WOLFGANG,DR. RER. NAT.;
BECKER, KARL,DR. RER. NAT.;DD;
JOHN, HANS-HEINO,DR. RER. NAT.;KLOTZSCHE, HEINER,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) ADW D. DDR, ZI F. ORGANISCHE CHEMIE, BFPN, 1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) VERFAHRENSKOMBINATION ZUR HERSTELLUNG VON KRAFTSTOFFEN UND ORGANISCHEN
PRIMAERPRODUKTEN

(57)Die Erfindung betrifft eine Verfahrenskombination zur Herstellung wechselnder Mengen von Kraftstoffen, Kraftstoffkomponenten und organischen Primaerprodukten, wie niedere Olefine, Diolefine und Aromaten aus oberhalb 300°C siedenden Kohlenwasserstoff-Fractionen unterschiedlicher Herkunft durch eine Wasserstoff-Druck-Behandlung an zwei hintereinandergeschalteten Katalysatorstufen. Die erste enthaelt einen Katalysator, der aus hydrier- und raffinationsaktiven Schwermetallen der VI. und VIII. Nebengruppe des PSE auf Al_2O_3/SiO_2 - Traegern besteht, waehrend die zweite Zone einen hydrierend spaltenden Katalysator aus

Hydrierkomponenten-Gemischen von Verbindungen der VIII. und/oder der VI. Nebengruppe des PSE auf spaltaktiven Komponenten aus roentgenamorphen und/oder kristallinen Alumosilikaten enthaelt. Die Kombination von tiefgreifender Hydrierung des Vakuumgasols, gefolgt von hydrierend spaltender Verarbeitung, liefert Hydrier-, Spalt- und Isomerisierungsprodukte, die nach destillativer Zerlegung sowohl Komponenten im Benzin- und Dieseloelsiedebereich mit ueberraschend guten Kraftstoffeigenschaften als auch gut pyrolysierbare Schwerdestillate und Destillationsrueckstaende ergeben. Die Verarbeitungsfolge ermoeeglicht auch den Einsatz von Kohlenwasserstoff-Fractionen, deren Gehalte an Heteroatomen das normale MaÙ uebersteigen.

Titel der Erfindung

Verfahrenskombination zur Herstellung von Kraftstoffen und organischen Primärprodukten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Verfahrenskombination zur gleichzeitigen Herstellung von wechselnden Mengen von hochwertigen Kraftstoffen, Kraftstoffkomponenten, Reformereinsatzprodukten und organischen Primärprodukten, wie niederen Olefinen, Diolefinen und einkernigen Aromaten aus oberhalb 300 °C siedenden Vakuumgasölen unterschiedlicher Herkunft, wie straight-run-Vakuumgasöl, Vakuumgasöl aus der thermischen Behandlung von Erdöl-Destillationsrückständen oder der Kohleveredlung, durch eine Kombination von hydrierenden, hydrierend spaltenden und thermisch spaltenden Verfahrensstufen, wobei die hydrierende Behandlung - erste Verfahrensstufe - an Katalysatorsystemen aus einer schwermetallreichen Hydrierkomponentenkombination und Hydroraffinationskomponenten durchgeführt, die hydrierend spaltende Behandlung der in der ersten Verfahrensstufe anfallenden Produkte an einem Katalysator aus Hydrierkomponentengemischen von Verbindungen der VIII. und/oder der VI. Nebengruppe des PSE auf spaltaktiven Komponenten vorgenommen wird und die in der zweiten Verfahrensstufe anfallenden Produkte, gegebenenfalls nach Abtrennung der im Benzin- und Dieselölbereich siedenden Anteile durch Destillation oder fraktionierte Kondensation, der Pyrolyse unterworfen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erzeugung von Kraftstoffen, wie Diesel- und Vergaserkraftstoffen, beziehungsweise Kraftstoffkomponenten durch katalytische Hydrosplaltung von höhersiedenden Kohlenwasserstoff-Fraktionen ist bekannt; technisch-ökonomisch vertretbare Lösungen sind an hohe Betriebsdrücke gebunden (DD-PS 91 869). Ebenso bekannt ist die Erzeugung von Olefinen, Diolefinen und Aromaten durch Pyrolyse höhersiedender Kohlenwasserstoff-Fraktionen, die vor Einsatz in die Pyrolyse hydrierend behandelt werden (DD-PS 137 095, DE-OS 22 64 131, 21 64 951, 27 21 504, 28 15 859). Bei beiden technischen Lösungen entstehen verfahrensbedingte Nebenprodukte, welche die rohstoffspezifischen Ausbeuten an Zielprodukten beeinträchtigen. Das sind in erster Linie im Falle der Hydrosplaltung von Vakuumgasöl Hydrosplalrückstände im Heizölsiedebereich, die entweder in den Kreislauf zurückgeführt, kalorisch genutzt oder gegebenenfalls zur Olefinerzeugung eingesetzt werden können; im Falle der Pyrolyse von hydrierend vorbehandeltem Vakuumgasöl sind es über 200 °C siedende Pyrolyseöle und methanreiche Spaltgasfraktionen. Um aus den Hydrosplalrückständen durch Pyrolyse organische Primärprodukte erzeugen zu können, sind Eigenschaften erforderlich, die nur bei hohen Konversionsgraden (Hydrosplalgraden) der Vakuumgasöle erreicht werden; siehe Chem. Technik 31/8 (1979) S. 390. Damit ist die Erzeugung organischer Grundstoffe durch Pyrolyse von Hydrosplalrückständen stets an eine hohe Kraftstoffherzeugung gebunden, die naturgemäß einen hohen spezifischen Verbrauch an chemisch gebundenen Wasserstoff bedingt. Außerdem ist bekannt, daß die in Vakuumgasölen enthaltenen Stickstoff- und Schwefelverbindungen isomerisierungsaktive Hydrosplalkatalysatoren desaktivieren und dadurch zu weniger kloppfesten Benzinfraktionen, insbesondere Leichtbenzinfraktionen, führen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung wechselnder, dem jeweiligen Bedarf angepaßter Mengen niederer Olefine, Diolefine und Aromaten einerseits und Kraftstoffen, Kraftstoffkomponenten und Reformereinsatzprodukten andererseits aus Kohlenwasserstoff-Fraktionen im Vakuumgasöl-Siedebereich unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung durch eine Kombination einer tiefgreifenden Hydrierung, bei der eine weitgehende Erhaltung der Durchschnittsmolekularmasse des Vakuumgasöls angestrebt wird, einer hydrierend spaltenden Behandlung mit einem durch Regelung der Katalysatorbelastung, gegebenenfalls auch der Temperatur und/oder des Reaktionsdruckes, einstellbaren und den Erfordernissen entsprechendem Hydrosplattgrad und der Pyrolyse des gesamten Hydrosplattproduktes oder daraus gewonnener Rückstände aus der destillativen Aufarbeitung beziehungsweise aus einer fraktionierten Kondensation, zu erarbeiten, wobei durch die tiefgreifende Hydrierung in der ersten Verfahrensstufe

- in der zweiten Verfahrensstufe solche Bedingungen eingestellt werden können, daß neben wechselnden Mengen Reformereinsatzprodukten Leichtbenzine erhalten werden, die qualitativ hochwertige Mischkomponenten für Vergaserkraftstoffe darstellen,
- selbst bei niedrigen Konversionsgraden (Hydrosplattgraden) in der zweiten Verfahrensstufe Fraktionen anfallen, die für die Erzeugung niederer Olefine, Diolefine und Aromaten durch Pyrolyse geeignet sind und
- der Verbrauch des auf die Erzeugung organischer Primärprodukte bezogenen chemisch gebundenen Wasserstoffes niedriger liegt als bei ausschließlich hydrierender Spaltung
- die herkunftsbedingten charakteristischen Unterschiede der im Vakuumgasöl-Bereich siedenden Einsatzprodukte sich nicht qualitativ auf die Pyrolyse und die anschließende Trennung der Pyrolyseprodukte einerseits und das über den Hydrosplattgrad zu regelnde Verhältnis von Diesel- und Vergaserkraftstoffkomponenten andererseits auswirken.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht mittels einer Verfahrenskombination zur wahlweisen Herstellung wechselnder Mengen von Kraftstoffen, Kraftstoffkomponenten, Reformereinsatzprodukten und organischen Primärprodukten, wie niederen Alkenen, Dialkenen und einkernigen Aromaten aus Kohlenwasserstoff-Fraktionen des Vakuumgasöl-Siedebereiches unterschiedlicher Herkunft, wie straight-run-Vakuumgasöl, Vakuumgasöl aus der thermischen Behandlung von Erdöldestillationsrückständen oder der Kohleveredlung durch eine Kombination von hydrierenden, hydrierend spaltenden und thermisch spaltenden Verfahrensstufen, indem erfindungsgemäß das oberhalb 300 °C siedende Vakuumgasöl zunächst einer tiefgreifenden hydrierenden Behandlung mit technischem Wasserstoff an einem Katalysatorsystem aus einem Gemisch einer schwermetallreichen Hydrierkomponentenkombination, vorzugsweise NiO und WO₃, und Hydro-raffinationskomponenten, vorzugsweise NiO, MoO₃ auf Al₂O₃/SiO₂ bei einem Druck von 10 bis 35 MPa, einer Temperatur von 390 bis 480 °C und einer Katalysatorbelastung zwischen 0,5 und 4 v/v·h unterzogen wird. Hierbei werden ein unterhalb des Siedebeginns des Vakuumgasöls siedender Anteil an Spaltprodukten von maximal 15 Volumenprozent, vorzugsweise weniger als 10 Volumenprozent, und ein Restgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von maximal 15 %, vorzugsweise weniger als 8 Volumenprozent und davon maximal 25 Volumenprozent oligocyclische Aromaten, gebildet, und gleichzeitig wird ein Abbau der organischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen von mindestens 95 % erreicht. Die entstandenen Komponenten H₂S, NH₃ sowie der bis etwa 100 °C siedende Kohlenwasserstoffanteil werden durch Strippen abgetrennt. Das tiefgreifend hydrierend behandelte Produkt aus der ersten Verfahrensstufe wird, gegebenenfalls nach Abtrennung der im Benzin- und Dieselölbereich siedenden Anteile, nachfolgend in einer zweiten Verfahrensstufe hydrierend spaltend mit einer auf die oberhalb 360 °C siedenden Anteile bezogenen Gesamtkonversion von 15 bis 80 Volumenprozent in Gegenwart eines Katalysators, der aus Hydrierkomponenten-Gemischen von Ver-

bindungen der VIII. und/oder der VI. Nebengruppe besteht und als spaltaktive Komponenten röntgenamorphe und/oder kristalline Alumosilikate enthält, bei einem Druck von 4 bis 15 MPa, einer Temperatur von 390 bis 450 °C und einer Katalysatorbelastung von 1 bis 4 v/v.h verarbeitet.

Das aus der Hydrosplaltung in der zweiten Verfahrensstufe erhaltene Reaktionsprodukt wird dann, gegebenenfalls nach Abtrennung der im Dieselkraftstoffbereich und darunter siedenden Anteile, der Pyrolyse zugeführt, und es werden in an sich bekannter Weise Alkene, Dialkene und einkernige Aromaten hergestellt.

Eine bevorzugte Arbeitsweise zur Durchführung der tiefgreifend hydrierenden Behandlung des Vakuumgasöls besteht darin, daß das Einsatzprodukt in der ersten Verfahrensstufe bei einem Druck von 20 bis 25 MPa und einer Katalysatorbelastung von 1,5 v/v.h an einem Katalysator aus einem Gemisch einer Kombination von 20 bis 45 Masseprozent NiO und 55 bis 80 Masseprozent WO₃ sowie einer Kombination von 2 bis 10 Masseprozent NiO und 10 bis 30 Masseprozent MoO₃ auf einem röntgenamorphen Alumosilikat mit 10 bis 30 Masseprozent SiO₂ bei Reaktionstemperaturen zwischen 390 und 450 °C und einem Wasserstoff-Einsatzprodukt-Verhältnis unterhalb 1500 Nm³/m³ soweit hydriert wird, daß der Restgehalt an Aromaten unterhalb 10 Volumenprozent liegt, die gegebenenfalls enthaltenen Olefin-Kohlenwasserstoffe weitgehend (> 95 %) entfernt und gleichzeitig die in dem Einsatzprodukt enthaltenen Heteroverbindungen (N- und S-Verbindungen) auf weniger als 5 Masseprozent abgebaut werden.

Aus dem Reaktionsprodukt der ersten Verfahrensstufe lassen sich durch hydrierend spaltende Verarbeitung - zweite Verfahrensstufe - wechselnde Mengen an Dieselkraftstoff- und Vergaserkraftstoffkomponenten beziehungsweise Reformereinsatzprodukten sowie Pyrolyseeinsatzprodukte durch eine auf die oberhalb 360 °C siedenden Anteile bezogene Gesamtkonversion von wahlweise 15 bis 80 Volumenprozent erzeugen. So erfolgt im Falle einer maximalen Produktion von hochwertigem

Dieselöl (≥ 70 Volumenprozent des flüssigen Spaltprodukts) die hydrierende Spaltung vorzugsweise an einem Katalysator, der neben Ni- und Na-haltigen Y-Zeolithen 2 bis 4 Masseprozent NiO und 10 bis 25 Masseprozent WO_3 auf einem röntgenamorphen Alumosilikat mit 15 bis 25 Masseprozent SiO_2 enthält, bei einem Druck von 8 bis 15 MPa und einer Belastung von 1 bis 4 v/v·h. Im Falle einer bevorzugten Produktion von Benzin (≥ 30 Volumenprozent des flüssigen Spaltprodukts) wird für die hydrierende Spaltung des Reaktionsproduktes der ersten Verfahrensstufe vorteilhaft ein Katalysator eingesetzt, der aus einem Gemisch von NiO und MoO_3 auf einem Alumosilikat mit vorzugsweise mindestens 20 Masseprozent einer 3 bis 25 Masseprozent SiO_2 enthaltenden Hydrraffinationskomponente und einer Zeolithkomponente, vorzugsweise vom Typ Y, besteht, deren Natrium-Ionen zu mindestens 70 Äquivalentprozent vorzugsweise gegen Ionen der II. und/oder III. Nebengruppe des PSE und/oder Aluminium-Ionen ausgetauscht sind und mindestens 2 Masseprozent Schwermetalle, vorzugsweise der VIII. Nebengruppe, enthält. Die Reaktion wird bevorzugt bei Drücken zwischen 8 und 15 MPa und einer Temperatur zwischen 380 und 440 °C bei einem Wasserstoff-Einsatzprodukt-Vorhältnis unterhalb 2000 Nm³/m³ und einer Katalysatorbelastung zwischen 1 und 4 v/v·h durchgeführt.

Die bei der hydrierend spaltenden Verarbeitung anfallenden Reaktionsprodukte werden ganz oder teilweise, vorzugsweise nach Abtrennung der im Benzin- und/oder Dieselölbereich siedenden Anteile in einer Pyrolyseanlage zu niederen Olefinen, Diolefinen und Aromaten verarbeitet und die erhaltenen Spaltprodukte in an sich bekannter Weise getrennt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch die Kombination von tiefgreifender Hydrierung von Vakuumgasöl und nachfolgender hydrierend spaltender Verarbeitung des so gewonnenen Produktes Pyrolyseeinsatzprodukte erhalten werden, die gegenüber ausschließlich hydrierend behandelten Vakuumgasölen zu signifikant höheren Spaltgasanteilen und einem deutlich ge-

ringeren Anfall an über 200 °C siedenden Pyrolyseölen und festen koksähnlichen Produkten führen.

Darüber hinaus ermöglicht die der hydrierend spaltenden Verarbeitungsstufe vorgeschaltete tiefgreifende Hydrierung auch den Einsatz von Kohlenwasserstoff-Fraktionen, deren Zusammensetzungen sich deutlich von jeweiligen Vakuumgasölen unterscheiden, welche durch Destillation aus Erdöl erhalten werden. Andererseits ermöglicht die der Hydrosplaltung vorgeschaltete tiefgreifende Hydrierung und die damit verbundene Entfernung von Verbindungen mit Heteroatomen die weitgehende Nutzung der isomerisierenden Eigenschaften geeigneter Hydrosplalkatalysatoren, wodurch die Produktion hochwertiger Benzinkomponenten, insbesondere hochwertiger Leichtbenzinanteile gewährleistet wird, die ohne zusätzliche Isomerisierung als Vergaserkraftstoffkomponenten verwendet werden können.

Beispiel 1

Eine Vakuumgasöl-Fraktion mit den in Tabelle 1 angegebenen Kennziffern wird in der ersten Verfahrensstufe an Katalysatorformlingen tiefgreifend hydriert, die aus 70 Ma.-% einer Katalysatorkomponente I, bestehend aus 58 Ma.-% WO_3 und 42 Ma.-% NiO , und 30 Ma.-% einer Hydroraffinationskomponente II, bestehend aus 8 Ma.-% NiO , 28 Ma.-% MoO_3 und 70 % amorphem Alumosilikat, das 20 % SiO_2 enthält, zusammengesetzt ist. Die Reaktionsbedingungen und charakteristischen Kennziffern der hydrokatalytisch behandelten Produkte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die daraus gewonnenen Produkte werden von den bis 180 °C siedenden Anteilen befreit und in einer nachfolgenden Verfahrensstufe an einem Katalysator hydrierend spaltend behandelt, der in Form von Formlingen eingesetzt wird und aus 70 Ma.-% eines kristallinen Y-Zeoliths und 30 Ma.-% eines Hydroraffinationskatalysators besteht, wobei der Y-Zeolith 4 Ma.-% Na_2O , 2 Ma.-% Nickel, 0,35 Ma.-% Palladium und Ammoniumionen enthält, die beim Kalzinieren zu NH_3 und Wasserstoffionen zersetzt werden, und der Hydroraffinationskatalysator aus 2 Ma.-% NiO , 15 Ma.-% MoO_3 und einem röntgenamorphen Alumosilikat mit 20 Ma.-% SiO_2 zusammengesetzt ist.

Die unter den in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 4 ausgewiesen. Aus den dort angeführten Kennziffern geht u. a. hervor, daß die bis 360 °C siedenden Spaltprodukte ausgezeichnete Kraftstoffkomponenten mit hohen Anteilen im Benzinsiedebereich, die verbleibenden über ca. 360 °C siedenden Rückstände geeignete Einsatzprodukte für die Erzeugung organischer Primärprodukte durch Pyrolyse darstellen (Tabelle 5). Die Qualitäten der erhaltenen Produkte sind nahezu unabhängig vom Konversionsgrad in dieser Verfahrensstufe.

226836 6

- 9 -

Tabelle 1: Kennziffern der dem Beispiel 1 zugrunde liegenden
Vakuumgasöl-Fraktion

Siedebeginn		360 °C
Siedeende		530 °C
Dichte (D_4^{20})		0,895
Schwefelgehalt (Ma.-%)		2
N-Basen (mg NH_3 /l)		350 - 450
Aromaten (Vol.-%)		~ 50
C : H (g/g)		7

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen und Produktkennziffern der ersten Verfahrensstufe

Reaktionsbedingungen	Variante A	Variante B
H ₂ -Druck (MPa)	20	20
Temperatur (°C)	405	385
Katalysatorbelastung (v/v·h)	2	4
Gas-Produkt-Verhältnis (Nm ³ /m ³)	1000 : 1	1000 : 1
Kennziffern der Reaktions- produkte		
Flüssigproduktausbeute (Ma.-%)	97	98
Anteil bis 360 °C siedend (Vol.-%)	23	15
Dichte bei 20 °C	0,838	0,850
Aromaten nach Kattwinkel (Vol.-%)	11	12
Schwefel (Ma.-%)	0,05	0,02
N-Basen (mg NH ₃ /l)	1,2	0,4
Br-Zahl (g Br ₂ /100 g)	0,8	0,5

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen der zweiten Verfahrensstufe
für das Reaktionsprodukt, das nach Variante A
(Tabelle 2) gewonnen wurde

Reaktionsbedingungen	Variante A/1	Variante A/2
H ₂ -Druck (MPa)	8	8
Temperatur (°C)	418	440
Katalysatorbelastung (v/v·h)	2	1,5
Gas-Produkt-Verhältnis (Nm ³ /m ³)	2000 : 1	2000 : 1

Tabelle 4: Ausbeuten und Kennziffern der unter den in
Tabelle 3 angeführten Bedingungen erhaltenen
flüssigen Reaktionsprodukte

Reaktionsbedingungen nach Tabelle 3	Variante A/1	Variante A/2
<u>Leichtbenzin:</u>		
Siedebereich (°C)	C ₅ bis 95	C ₅ bis 100
Ausbeute (Ma.-%)	3	15
ROZ clear	93	91
Iso-/n-Paraffine C ₅	8,7	8,2
Iso-/n-Paraffine C ₆	7,8	7,1
<u>Schwerbenzin:</u>		
Siedebereich (°C)	100 - 180	100 - 180
Ausbeute (Ma.-%)	6	21
Aromaten (Vol.-%)	28	30
Naphthene (Vol.-%)	24	25
Schwefelgehalt (ppm)	3	2
<u>Dieselölfraktion:</u>		
Siedebereich (°C)	180 - 350	180 - 360
Aromaten (Vol.-%)	10	7
Ausbeute (Ma.-%)	11	25
Schwefelgehalt (Ma.-%)	0,03	0,017
N-Basen (mg NH ₃ /l)	0,25	0,13
Dichte (D ₄ ²⁰)	0,828	0,816
BPA-Punkt (°C)	- 8	- 6
<u>Destillations-Rückstand (≥ 360 °C):</u>		
Ausbeute (Ma.-%)	79	37
Aromaten nach Kattwinkel (Vol.-%)	7	4
n-Paraffine (Ma.-%)	48	54
Schwefelgehalt (Ma.-%)	0,025	0,015
BMCI-Wert	17,8	15,3

Tabelle 5: Ergebnisse der Pyrolyse der in Tabelle 4 ausgewiesenen Destillationsrückstände $> 360^{\circ}\text{C}$
(Reaktionstemperatur 850°C , Verweilzeit 0,16 s,
Wasserdampf-Kohlenwasserstoff-Verhältnis 1 g/g)

Einsatzprodukt nach	Variante A/1	Variante A/2
Spaltgas $\leq \text{C}_4$	63,5	67,1
Ethylen	26,0	26,8
Propylen	13,6	14,7
Butadien	5,7	5,9
Pyrolysebenzin $< 200^{\circ}\text{C}$	30,1	27,3
Benzen	7,2	7,0
Toluen	4,2	3,5
Pyrolyseöl $> 200^{\circ}\text{C}$	6,4	5,6

(Angaben in Ma.-%)

Beispiel 2

Das oberhalb 180 °C siedende Hydrierprodukt der ersten Verfahrensstufe (siehe Beispiel 1) wird an einem Mischkatalysator hydrierend spaltend nachbehandelt, der in Form von Formlingen eingesetzt wird und aus 60 Ma.-% einer Y-Zeolithkomponente und 40 Ma.-% einer Raffinationskomponente besteht, wobei der Y-Zeolith 4 Ma.-% Nickel, 1,5 Ma.-% Na₂O und Ammoniumionen enthält und die Raffinationskomponente aus 2,5 Ma.-% NiO, 24 Ma.-% WO₃ und einem Alumosilikat mit 20 Ma.-% SiO₂ und 80 Ma.-% Al₂O₃ zusammengesetzt ist.

Die unter den in Tabelle 6 angegebenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 7 ausgewiesen. Aus den dort angeführten Kennziffern geht u. a. hervor, daß die bis 360 °C siedenden Spaltprodukte sich als ausgezeichnete Kraftstoffkomponenten mit hohen Anteilen im Dieselöl-Siedebereich, die über ca. 360 °C siedenden Rückstände sich als gute Pyrolyserohstoffe einsetzen lassen (Tabelle 8). Der Konversionsgrad in dieser Verfahrensstufe beeinflußt nur unwesentlich die Qualitäten der erhaltenen Produkte.

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen der zweiten Verfahrensstufe
für das Reaktionsprodukt, das nach Variante B
(Tabelle 2) gewonnen wurde

Reaktionsbedingungen	Variante B/1	Variante B/2
H ₂ -Druck (MPa)	8	8
Temperatur (°C)	430	440
Katalysatorbelastung (v/v·h)	2	1
Gas-Produkt-Verhältnis (Nm ³ /m ³)	2000 : 1	2000 : 1

Tabelle 7: Ausbeuten und Kennziffern der unter den in Tabelle 6 angeführten Bedingungen erhaltenen flüssigen Reaktionsprodukte

Reaktionsbedingungen nach Tabelle 6	Variante B/1	Variante B/2
<u>Leichtbenzin</u>		
Siedebereich (°C)	C ₅ - 95	C ₅ - 100
Ausbeute (Ma.-%)	1,8	9,5
ROZ clear	83	85
Iso-/n-Paraffine C ₅	7,8	8,2
Iso-/n-Paraffine C ₆	7,6	7,7
<u>Schwerbenzin</u>		
Siedebereich (°C)	95 - 180	100 - 180
Ausbeute (Ma.-%)	4,2	20,0
Aromaten (Vol.-%)	28	32
Naphthene (Vol.-%)	25	28
Schwefelgehalt (ppm)	3	3
<u>Dieselölfraktion</u>		
Siedebereich (°C)	180 - 360	180 - 360
Ausbeute (Ma.-%)	18,0	37,5
Aromaten nach Kattwinkel (Vol.-%)	11	9
Schwefelgehalt (Ma.-%)	0,03	0,04
N-Basen (mg NH ₃ /l)	0,35	0,3
Dichte (D ₄ ²⁰)	0,841	0,832
BPA-Punkt (°C)	- 14	- 12
<u>Destillationsrückstand (≥360 °C)</u>		
Ausbeute (Ma.-%)	75	32
Aromaten nach Kattwinkel (Vol.-%)	9	7
n-Paraffine (Ma.-%)	51	62
Schwefelgehalt (Ma.-%)	0,04	0,03
BMCJ-Wert	18,3	16,4

Tabelle 8: Ergebnisse der Pyrolyse der in Tabelle 7 ausgewiesenen Destillationsrückstände $> 360^{\circ}\text{C}$
(Reaktionstemperatur 850°C , Verweilzeit 0,16 s,
Wasserdampf/Kohlenwasserstoff-Verhältnis 1 g/g)

Einsatzprodukt nach	Variante B/1	Variante B/2
Spaltgas $\leq \text{C}_4$	62,9	63,8
Ethylen	26,1	26,7
Propylen	13,9	14,2
Butadien	5,5	5,8
Pyrolysebenzin $< 200^{\circ}\text{C}$	28,9	28,6
Benzen	7,5	7,1
Toluen	4,3	3,9
Pyrolyseöl $> 200^{\circ}\text{C}$	8,2	7,6
(Angaben in Ma.-%)		

Erfindungsanspruch

1. Verfahrenskombination zur Herstellung von Kraftstoffen und organischen Primärprodukten in Form von wechselnden Mengen an Alkenen, Dialkenen, einkernigen Aromaten und hochwertigen Kraftstoffen, Kraftstoffkomponenten und Reformereinsatzprodukten aus oberhalb 300 °C siedenden Vakuumgasölen unterschiedlicher Herkunft, wie straight-run-Vakuumgasöl, Vakuumgasöl aus der thermischen Behandlung von Erdöl-Destillationsrückständen oder der Kohleveredlung durch eine Kombination von hydrierenden, hydrierend spaltenden und thermisch spaltenden Verfahrensstufen, gekennzeichnet dadurch,
 - daß das oberhalb 300 °C siedende Vakuumgasöl aus der Erdöldestillation, aus der thermischen Behandlung von Erdölrückständen oder aus der Kohleveredlung in einer ersten Verfahrensstufe mit technischem Wasserstoff bei einem Druck von 10 bis 35 MPa, einer Temperatur von 390 bis 480 °C und einer Katalysatorbelastung zwischen 0,5 und 4 v/v·h, an einem Katalysatorsystem aus einem Gemisch einer schwermetallreichen Hydriererkomponentenkombination, vorzugsweise NiO und WO₃, und Hydorraffinationskomponenten, vorzugsweise NiO, MoO₃ auf Al₂O₃/SiO₂, behandelt wird, wobei ein unterhalb des Siedebeginns des Vakuumgasöls siedender Anteil an Spaltprodukten von maximal 15 Volumenprozent, vorzugsweise weniger als 10 Volumenprozent, ein Restgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von maximal 15 Volumenprozent, vorzugsweise weniger als 8 Volumenprozent und davon maximal 25 Volumenprozent oligocyclische Aromaten, gebildet werden und ein Abbau der organischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen von mindestens 95 % erreicht wird und die entstandenen Komponenten H₂S, NH₃ sowie der bis etwa 100 °C siedende Kohlenwasserstoffanteil durch Strippen abgetrennt werden,

- daß das Produkt der ersten Verfahrensstufe, gegebenenfalls nach Abtrennung der im Benzin- und Dieselkraftstoffbereich siedenden Anteile, in einer zweiten Verfahrensstufe mit einer auf die oberhalb 360 °C siedenden Anteile bezogenen Gesamtkonversion von 15 bis 80 Volumenprozent bei einem Druck von 4 bis 15 MPa, einer Temperatur von 390 bis 450 °C und einer Katalysatorbelastung von 1 bis 4 v/v·h an einem Katalysator, der aus Hydrierkomponenten-Gemischen von Verbindungen der VIII. und/oder der VI. Nebengruppe des PSE besteht und als spaltaktive Komponenten röntgenamorphe und/oder kristalline Alumosilikate enthält, gespalten wird,
- daß das Reaktionsprodukt aus der zweiten Verfahrensstufe, gegebenenfalls nach Abtrennung der im Benzin- und Dieselkraftstoffbereich siedenden Anteile, der Pyrolyse zugeführt wird und daraus in an sich bekannter Weise Alkene, Dialkene und einkernige Aromaten hergestellt werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vakuumgasöl in der ersten Verfahrensstufe bei einem Druck von 20 bis 25 MPa und einer Katalysatorbelastung von 1,5 v/v·h an einem Katalysator aus einem Gemisch einer Kombination von 20 bis 45 Masseprozent NiO und 55 bis 80 Masseprozent WO₃ sowie einer Kombination von 2 bis 10 Masseprozent NiO und 10 bis 30 Masseprozent MoO₃ auf einem röntgenamorphen Alumosilikat mit 10 bis 30 Masseprozent SiO₂ soweit hydriert wird, daß der Restgehalt an Aromaten unterhalb 10 Volumenprozent liegt und gleichzeitig die Schwefel- und Stickstoffverbindungen auf weniger als 5 Masseprozent des im eingesetzten Vakuumgasöl enthaltenen Gehaltes hydrierend abgebaut werden.

3. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktionsprodukt der ersten Verfahrensstufe an einem Katalysator, der 2 bis 4 Masseprozent NiO und 10 bis 25 Masseprozent WO_3 auf einem röntgenamorphen Alumosilikat mit 15 bis 25 Masseprozent SiO_2 enthält, bei einem Druck von 8 bis 15 MPa und einer Belastung von 1 bis 4 v/v.h bei einer Konversion bis zu 80 Masseprozent gespalten wird, wobei das flüssige Spaltprodukt zu mindestens 70 Volumenprozent aus hochwertigem Dieselöl besteht.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktionsprodukt der ersten Verfahrensstufe bei einem Druck von 8 bis 15 MPa und einer Katalysatorbelastung zwischen 1 und 4 v/v.h an einem Katalysator umgesetzt wird, der aus einem Gemisch von NiO und MoO_3 auf einem Alumosilikat mit 3 bis 25 Masseprozent SiO_2 enthaltenden Hydorraffinationskomponenten mit einer Zeolithkomponente besteht und das Spaltprodukt mindestens 40 Volumenprozent unterhalb 180 °C siedende Anteile enthält.
5. Verfahren gemäß Punkt 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator aus mindestens 20 Masseprozent der Hydorraffinationskomponente besteht und die Zeolithkomponente vorzugsweise vom Typ Y, deren Natrium-Ionen durch Ionenaustausch gegen Ionen vorzugsweise der II. und/oder III. Nebengruppe des PSE und/oder Aluminiumionen zu mindestens 70 Äquivalentprozent ausgetauscht sind, mindestens 2 Masseprozent eines Schwermetalls vorzugsweise der VIII. Nebengruppe des PSE enthält.
6. Verfahren gemäß Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktionsprodukt der hydrierenden Spaltung, gegebenenfalls nach Abtrennung des im Dieselölbereich siedenden Anteils, in eine Pyrolyseanlage überführt und zu Alkenen, Dialkenen und Aromaten umgesetzt wird.

7. Verfahren gemäß Punkt 1, 4 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß das erhaltene Reaktionsprodukt zumindest nach Abtrennung der bis 180 °C siedenden Anteile, gegebenenfalls auch nach Abtrennung der im Benzin- und Dieselkraftstoffbereich siedenden Anteile, in einer Pyrolyseanlage zu Alkenen, Dialkenen und Aromaten umgesetzt wird.