



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 673 T2 2004.06.17**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 070 108 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 673.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR99/00817**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 913 363.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/052993**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.7: **C10G 65/12**

(30) Unionspriorität:

9804605 09.04.1998 FR

(73) Patentinhaber:

Institut Français du Petrole, Rueil Malmaison, FR

(74) Vertreter:

Vonnemann, Kloiber & Kollegen, 80796 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**AUSSILLOUS, Marcel, F-38200 Vienne, FR;
BILLON, Alain, F-78110 Le Vesinet, FR; BRIOT,
Patrick, F-38200 Vienne, FR; GUERET, Christophe,
F-38200 Vienne, FR; KASZTELAN, Slavik, F-92500
Rueil Malmaison, FR; MARCHAL, Nathalie,
F-69230 Saint Genis Laval, FR; MARION, Pierre,
F-92330 Sceaux, FR**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER CETANZAHL EINER GASÖLFRAKTION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Kraftstoffe für Brennkraftmaschinen. Insbesondere befasst sie sich mit der Herstellung eines Kraftstoffs für Brennkraftmaschinen mit Kompressionszündung und den so erhaltenen Kraftstoff.

[0002] Zur Zeit enthalten die Gasöle, stammen sie nun aus der direkten Destillation eines Rohöls oder stammen sie aus einem Umwandlungsverfahren wie einem katalytischen Cracken, nicht vernachlässigbare Mengen aromatischer Verbindungen, stickstoffhaltiger Verbindungen und schwefelhaltiger Verbindungen. In der aktuellen Gesetzgebung des größten Teils der Industrieländer soll der in den Motoren verwendbare Kraftstoff eine Menge von Schwefel enthalten, die unter 500 Teilen pro Million Gewicht (ppm) liegt. Bei der großen Anzahl dieser Länder gibt es zur Zeit keine Normen, die einen Maximalgehalt an aromatischen Verbindungen und an Stickstoff auferlegen. Man stellt jedoch fest, dass mehrere Länder oder Staaten, zur Zeit Schweden und Kalifornien, in Betracht ziehen, den Gehalt an aromatischen Verbindungen auf einen Wert unter 20 Gew.-%, sogar unter 10%, zu beschränken und gewisse Experten denken sogar daran, dass dieser Gehalt auf 5% begrenzt werden könnte. Insbesondere in Schweden müssen gewisse Dieselmotorkraftstoffklassen bereits sehr strengen Normen entsprechen. So soll in diesem Land der Dieselmotorkraftstoff der Klasse II nicht mehr als 50 ppm Schwefel und mehr als 10 Gew.-% aromatische Verbindungen enthalten und der der Klasse I soll nicht mehr als 10 ppm Schwefel und 5 Gew.-% aromatischer Verbindungen enthalten. In Schweden soll zur Zeit der Dieselmotorkraftstoff der Klasse III weniger als 500 ppm Schwefel und weniger als 25 Gew.-% aromatischer Verbindungen enthalten. Ähnliche Grenzen sind ebenfalls für den Verkauf dieses Typs von Kraftstoff in Kalifornien zu beachten.

[0003] Während dieser Zeit machen die Motoristen verschiedener Länder Druck, damit die Gesetzgebungen fordern, dass die zu erzeugenden und zu verkaufenden Erdöle einen Kraftstoff erzeugen, dessen Cetanzahl einen Minimalwert hat und dass er über eine immer höhere Qualität verfügt. Aktuell fordert die europäische Gesetzgebung eine Cetanzahl im Minimum von 49, die auf 51 vom Jahr 2000 ansteht und wahrscheinlich auf wenigstens 53 geht und vermutlich zwischen 55 und 70 liegen wird.

[0004] Im Übrigen sehen die europäischen Normen eine Verstärkung der die Dichte, den 95 %-Punkt, den Schwefel und die Polyaromate betreffenden Normen vor.

[0005] Zahlreiche Spezialisten denken ernsthaft an die Möglichkeit, in der Zukunft eine Norm zu haben, die einen unteren Stickstoffgehalt, beispielsweise auf etwa 200 ppm und sicher selbst unter 100 ppm Gewicht vorschreiben. Ein geringer Gehalt an Stickstoff ermöglicht nämlich eine bessere Stabilität der Produkte und nach diesen wird im Allgemeinen sowohl vom Verkäufer des Produkts wie vom Fabrikanten geforscht.

[0006] Notwendig ist also ein verlässliches und wirksames Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, ein Produkt mit verbesserten Eigenschaften sowohl hinsichtlich der Cetanzahl wie der Gehalte an Aromaten, an Schwefel und an Stickstoff zu erhalten. Diese Gasölschnitte stammen entweder aus der direkten Destillation des Rohöls oder aus dem katalytischen Cracken: das heißt leichte Destillate (angelsächsische Abkürzungen LCO für Light Cycle Oil), schwere Fraktionen (angelsächsische Abkürzungen HCO für Heavy Cycle Oil) oder aus einem anderen Umwandlungsverfahren (Verkokung, Viskoreduktion, Hydrorückstandsumwandlung etc.) oder auch aus Gasölen, die aus der Destillation von aromatischem Rohöl oder Naphtenoaromaten vom Typ Hamaca, Zuata, El Pao stammen. Besonders wichtig ist es, einen Abstrom direkt zu erzeugen, der integral zu einem Kraftstoffschnitt sehr hoher Qualität veredelbar ist.

[0007] Die klassischen Verfahren ermöglichen die Verbesserung der Cetanzahl in einem Ausmaß, die den aktuellen Normen der Cetanzahl für die Vielzahl von Chargen genügt. Im Falle von Gasölschnitten, die aus einem Umwandlungsverfahren vom Typ katalytisches Cracken stammen oder im Falle von besonders strengen Normen, erreicht diese Erhöhung eine Grenze, die von den klassischen Verfahrensvarianten nicht überschritten werden kann.

[0008] Im Übrigen besteht ein wohlbekannter Vorteil der Katalysatoren darin, dass eine verlängerte Lebensdauer ohne eine merkliche Deaktivierung möglich ist.

[0009] Der Stand der Technik offenbart Hydrierverfahren von Erdölschnitten, die besonders reich an aromatischen Verbindungen sind, die einen Katalysator verwenden, beispielsweise seien hier genannt die US-Patentschrift 5 037 532 oder die Veröffentlichung "Proceeding of the 14th World Petroleum Congress, 1994, S. 19–26". Diese beschreiben Verfahren, die zum Erhalt kohlenwasserstoffhaltiger Schnitte führen und dabei eine Erhöhung der Cetanzahl durch eine gesteigerte Hydrierung der aromatischen Verbindungen erreichen.

[0010] Man hat jetzt versucht, Kraftstoffe zu erhalten, die über eine Cetanzahl in der gleichen Größenordnung wie die nach dem klassischen Verfahren der Hydrierung erhaltenen verfügen oder die sogar höher liegen, ohne dass man auf eine zu starke Hydrierung zurückgreifen müsste.

[0011] Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich vom Stand der Technik dadurch, dass sie ein Hydrocracken und eine Hydrierung kombiniert.

[0012] Eine solche Kombination wurde bereits beschrieben in der Behandlung schwerer Chargen, beispielsweise durch die französische Patentschrift FR-A-2 600 669.

[0013] In dieser Patentschrift enthält die behandelte Charge wenigstens 50 Gew.-% Bestandteile, die ober-

halb 375°C sieden, und Ziel dieses Verfahrens ist es, wenigstens 70 Vol.-% dieser schweren Bestandteile in Bestandteile mit Siedepunkten unter 375°C umzuwandeln. Aus diesem Verfahren stammt wenigstens ein Schnitt mit Siedepunkten unter 375°C (Benzin, Gasöl) und ein schwerer Schnitt mit einem Siedepunkt von wenigstens 375°C, der zur Verbesserung der Umwandlung rezykliert werden kann. Die leichten Verbindungen werden offensichtlich getrennt (H₂-Rest, C₁-C₄, H₂S, NH₃ ...).

[0014] So wandelt dieses Verfahren mit einer Hydrotreatmentstufe, gefolgt von einer Hydrocrackstufe am zeolithischen Katalysator einen schweren Schnitt von Gasöl (250–375°C) und Benzin (150–250°C) bei bestmöglicher Ausbeute, um.

[0015] Bezogen auf die frühere Verwendung der Hydrierung zur Behandlung der Gasölschnitte hat die Anmelderin feststellen können, dass Dank des Verfahrens der Erfindung, bei dem Hydrierung und Hydrocracken kombiniert werden, man frei wird von den klassischen Begrenzungen des Cetans, die in den klassischen Verfahren der Hydrierung auftraten; auch kann man in stärkerem Maße den AST 95%-Punkt vermindern (dieser Punkt entspricht einem Siedepunkt von 95% des Schnittes).

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Gasölschnittes mit einem Siedeanfangspunkt von wenigstens 150°C und von dem wenigstens 90 Gew.-% bei höchstens 370°C sieden, einem Gehalt an Aromaten von weniger als 80 Gew.-% und einem Gehalt an Naphtenen von 5–60 Gew.-%, um einen Kraftstoff mit hoher Cetanzahl, entaromatisiert, entschwefelt, der über gute Eigenschaften im kalten Zustand verfügt, zu erhalten, wobei dieses Verfahren die folgenden Stufen umfasst:

a. wenigstens eine erste sog. Hydrierstufe, in der man diesen Gasölschnitt in Anwesenheit von Wasserstoff über einen Katalysator strömen lässt, der umfasst: einen amorphen mineralischen Träger, wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente (Handbook of Chemistry and Physics, 76th Auflage, 1995–1996), in einer Menge, ausgedrückt als Gew.-% Metall pro Gew.-% fertigen Katalysators von etwa 0,5 bis 40 Gew.-%, wenigstens ein nichtedles Metall oder eine nichtedle Metallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators, von etwa 0,01 bis 30 Gew.-% und Phosphor oder wenigstens eine Phosphorverbindung in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Phosphorpentoxyd bezogen auf das Gewicht des Trägers, von etwa 0,001 bis 20% und

b) wenigstens eine zweite sog. Hydrocrackstufe, in der man das hydrierte aus der ersten Stufe stammende Produkt in Anwesenheit von Wasserstoff über einen Katalysator strömen lässt, der umfasst: einen mineralischen zum Teil zeolithischen Träger, wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators, von etwa 0,5 bis 40% und wenigstens ein nichtedles Metall oder eine nichtedle Metallverbindung der Gruppe VIII in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators von etwa 0,01 bis 20%, wobei der Abstrom aus der Hydrocrackstufe einer Trennung der leichten Verbindungen zur Rückgewinnung des Kraftstoffs ausgesetzt wird und die schwersten Produkte in dem Verfahren nicht rezykliert werden, und die Gesamtumwandlung bei höchstens 50% liegt.

[0017] Dieses zweistufige Verfahren umfasst im Wesentlichen eine starke Hydrierung oder eine solche, die an aromatischen Verbindungen durchgeführt wird – gemäß dem Gehalt an aromatischen Verbindungen, die man im Endprodukt erhalten will – dann einem Hydrocracken, das dazu bestimmt ist, die Naphtene zu öffnen, die in der ersten Stufe erzeugt wurden, derart, dass Paraffine gebildet werden.

[0018] Die Chargen werden unter Wasserstoff in Anwesenheit von Katalysatoren behandelt, diese Behandlung kann die aromatischen, in der Charge vorhandenen Verbindungen hydrieren. Sie ermöglicht es auch, gleichzeitig eine Hydrodesulfurierung und eine Hydrodeazotierung durchzuführen.

[0019] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Arbeitsbedingungen der Hydrierung (oder des Hydrotreatments) die folgenden: die Raumgeschwindigkeit (V. V. H.) liegt zwischen 0,1 und 30 Volumen flüssiger Charge pro Volumen Katalysator und Stunde und bevorzugt zwischen 0,2 und 10; die Eintrittstemperatur in den Reaktor liegt zwischen 250 und 450°C und bevorzugt zwischen 320 und 400°C; der Druck im Reaktor liegt zwischen 0,5 und 20 MPa und bevorzugt zwischen 4 und 15 MPa; die Rezyklierung reinen Wasserstoffs liegt zwischen 100 und 2500 Nm³/m³ Charge und bevorzugt zwischen 200 und 2100 Nm³/m³ und noch bevorzugt unter 2000 Nm³/m³. Der Verbrauch an Wasserstoff bei dem Verfahren kann bis zu etwa 5 Gew.-% Charge (0,5–4,5% im Allgemeinen) gehen.

[0020] Der Hydrierungskatalysator umfasst auf einem amorphen mineralischen Träger wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente, wie Molybdän oder Wolfram in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators zwischen 0,5 und 40% und bevorzugt zwischen 2 und 30%, wenigstens ein nichtedles Metall oder eine nichtedle Metallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems wie Nickel, Kobalt oder Eisen in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators zwischen 0,01 und 30% und bevorzugt zwischen 0,1 und 10%, Phosphor oder wenigstens eine Phosphorverbindung in einer Menge, ausgedrückt in

Gewicht von Phosphorpentoxid bezogen auf das Gewicht des Trägers zwischen 0,001 und 20%. Der Katalysator kann auch Bor oder wenigstens eine Borverbindung in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht von Bortrioxid zum Gewicht des Trägers zwischen 0,001 und 10% enthalten. Der amorphe mineralische Träger ist beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliciumoxid-Aluminiumoxid. Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung verwendet man kubisches Gammaluminiumoxid, welches bevorzugt eine spezifische Oberfläche von etwa 50 bis 500 m²/g aufweist.

[0021] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Hydrierungskatalysator wird bevorzugt einer Schwefelungsbehandlung ausgesetzt, die es ermöglicht, wenigstens zum Teil die metallischen Spezies in Schwefel, bevor sie mit der zu behandelnden Charge kontaktiert werden, umzuformen. Diese Aktivierungsbehandlung durch Schwefelung ist dem Fachmann wohlbekannt und kann nach jedem bereits in der Literatur beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

[0022] Ein dem Fachmann wohlbekanntes klassisches Schwefelungsverfahren besteht darin, den Katalysator in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff oder einem Vorläufer von Schwefelwasserstoff auf eine Temperatur zwischen 150 und 800°C, bevorzugt zwischen 250 und 600°C, im Allgemeinen in einer Reaktionszone mit traversiertem Bett zu erwärmen.

[0023] Unter "Vorläufer von Schwefelwasserstoff" im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man jede Verbindung, die in der Lage ist, unter den Arbeitsbedingungen der Reaktion zu reagieren, um zu Schwefelwasserstoff zu führen.

[0024] Die aus der ersten Stufe stammenden wasserstoffhaltigen Produkte können ggf. eine Behandlung erfahren, die gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird durch die Gasflüssigtrennungen und die Destillationen. Die flüssige Phase erleidet anschließend ein Hydrocracken gemäß Stufe b) der vorliegenden Erfindung.

[0025] Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung sind die Arbeitsbedingungen des Hydrocrackens die folgenden: die Raumgeschwindigkeit (VVH) liegt bei etwa 0,1 bis 30 Volumen flüssiger Charge pro Volumen Katalysator und Stunde und bevorzugt zwischen 0,2 und 10, die Eintrittstemperatur im Reaktor liegt zwischen 250 und 450°C und bevorzugt zwischen 300 und 400°C; der Druck im Reaktor beträgt zwischen 0,5 und 20 MPa und bevorzugt zwischen 4 und 15 MPa und noch bevorzugter zwischen 7 und 15 MPa; die Rezyklierung von reinem Wasserstoff erfolgt zwischen 100 bis 2200 Nm³/m³ Charge. Unter diesen Bedingungen wird die Umwandlung als Funktion der Cetanzahl und anderer Eigenschaften (Dichte, T₉₅ ...), die erreicht werden sollen, geregelt. Die gesamte Umwandlung (Hydrocracken b) + die, die während der Hydrierungsstufe a) erhalten wurde) kann höher als 50% oder niedriger als 50% (zum Beispiel 5–50%) entsprechend dem zu behandelnden Schnitt liegen.

[0026] Der Katalysator der zweiten Stufe umfasst im Allgemeinen wenigstens einen Zeolithen, wenigstens einen Träger und wenigstens eine hydrierende-dehydrierende Funktion.

[0027] Ein saurer Zeolith ist besonders vorteilhaft bei dieser Art der Durchführung: beispielsweise verwendet man einen Zeolithen vom Typ Faujasit, bevorzugt einen Y-Zeolithen. Der Gewichtsanteil an Zeolith beträgt zwischen 0,5 und 80%, und bevorzugt zwischen 3 und 50%, bezogen auf den fertigen Katalysator. Vorzugsweise verwendet man einen Y-Zeolithen mit einem Kristallparameter von $24,14 \times 10^{-10}$ m bis $24,55 \times 10^{-10}$ m.

[0028] Sichertgestellt werden kann die hydrierende-dehydrierende Funktion des Katalysators durch eine Kombination von Metallen: auch enthält der Katalysator wenigstens ein Oxid oder ein Sulfid eines Metalls der Gruppe VIB wie Molybdän oder Wolfram in einer Menge, ausgedrückt in Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators zwischen 0,5 und 40% sowie wenigstens ein nichtedles Metall oder einer nichtedlen Metallverbindung der Gruppe VIII wie Nickel, Kobalt oder Eisen in einer Menge, ausgedrückt im Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators zwischen 0,01 und 20% und bevorzugt zwischen 0,1 und 10%. Diese Metalle werden auf einen Träger abgeschieden, der gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird durch Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Bonoxid, Magnesiumoxid, Siliciumoxid-Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Ton, allein oder im Gemisch, wobei dieser Träger das Komplement zu 100% der anderen Bestandteile des Katalysators ausmacht. Der bei der Maßnahme der vorliegenden Erfindung verwendete Hydrocrackkatalysator wird bevorzugt einer Schwefelungsbehandlung ausgesetzt, die es ermöglicht, wenigstens zum Teil, die metallischen Spezies in Sulfide vor ihrer Kontaktierung mit der zu behandelnden Charge umzuformen. Diese Aktivierungsbehandlung durch Schwefelung ist dem Fachmann wohlbekannt und kann nach jedem bereits in der Literatur beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

[0029] Ein klassisches, dem Fachmann bekanntes Schwefelungsverfahren besteht darin, den Katalysator in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff oder einem Vorläufer von Schwefelwasserstoff auf eine Temperatur zwischen 150 und 800°C, bevorzugt zwischen 250 und 600°C, im Allgemeinen in einer Reaktionszone mit traversiertem Bett zu erwärmen.

[0030] Nach der Patentschrift US-5 525 209 zeichnet sich ein besonders vorteilhafter saurer HY-Zeolith aus durch die folgenden Eigenschaften: ein Molverhältnis SiO₂/Al₂O₃ zwischen 8 und 70 und bevorzugt zwischen 12 und 40; einem Gehalt an Natrium von weniger als 0,15 Gew.-%, bestimmt am bei 1100°C kalzinierten Zeolith; einem Kristallparameter "a" des Elementargitters zwischen $24,55 \times 10^{-10}$ m und $24,24 \times 10^{-10}$ m und bevorzugt zwischen $24,38 \times 10^{-10}$ m und $24,26 \times 10^{-10}$ m; eine Natriumionen aufnehmende CNa-Kapazität, aus-

gedrückt in Gramm Na pro 100 Gramm modifizierten Zeoliths, neutralisiert, dann kalziniert von mehr als 0,85; eine spezifische, nach dem BET-Verfahren bestimmte Oberfläche von mehr als etwa 400 m²/g und bevorzugt von mehr als 550 m²/g, eine Wasserdampfadsorptionskapazität bei 25°C für einen Partialdruck von 2,6 Torr (34,6 MPa), von mehr als etwa 6%, eine Porenverteilung zwischen 1 und 20%, bevorzugt zwischen 3 und 15% des in den Poren enthaltenen Porenvolumens, die über einen Durchmesser zwischen 20×10^{-10} m und 80×10^{-10} m verfügen, wobei der Rest des Porenvolumens zum größeren Teil in den Poren mit einem Durchmesser von weniger als 20×10^{-10} m enthalten ist.

[0031] Im Allgemeinen besitzt der Y-Na Zeolith, ausgehend von dem man den HY-Zeolithen herstellt, ein Molverhältnis SiO₂/Al₂O₃ zwischen etwa 4 und 6; zunächst erscheint es zweckmäßig, dessen Natriumgehalt (Gewicht) auf einen Wert in der Größenordnung von 1 bis 3% und bevorzugt auf weniger als 2,5% zu senken; der Y-Na Zeolith besitzt im Allgemeinen eine spezifische Oberfläche zwischen 750 m²/g und 950 m²/g in etwa.

[0032] So existieren mehrere Varianten der Herstellung, bei denen im Allgemeinen auf die hydrothermische Behandlung des Zeolithen eine Säurebehandlung folgt.

[0033] Der bei Ende des Hydrocrackens erhaltene Abstrom wird offensichtlich fraktioniert, um die leichten Produkte (gecrackt) zu trennen, d. h. die Produkte, die unterhalb 150°C im Allgemeinen sieden, einige sogar unterhalb 180°C oder einer anderen, vom Raffineriepersonal gewählten Temperatur. Man erhält so wenigstens einen Gasölschnitt 150°C+, sogar 180°C+. Wenn die Chargen Verbindungen mit einem Siedepunkt von mehr als 370°C enthalten, kann man sie trennen. Anstatt bei 370°C den Schnitt zu legen, kann man den Schnitt tiefer, beispielsweise bei 350°C, gemäß den Anforderungen des Raffineriepersonals legen.

[0034] Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, Gasölschnitte zu erhalten, deren Cetanindex und ggf. der Gehalt an aromatischen Verbindungen derart verbessert werden, dass die Schnitte die aktuellen und kommenden Vorschriften erfüllen. Die Gasölschnitte sind direkt handelbar.

[0035] Die vorliegende Erfindung ermöglicht es maximal sämtliche im behandelten Erdölschnitt enthaltenden Produkte zu veredeln. Die Ausbeute an veredelbaren Produkten liegt nahe 99% bezogen auf die Kohlenwasserstoffmenge; im Gegensatz zu anderen klassischen Verfahren gibt es keine flüssigen oder festen zu verarbeitenden Abfälle.

[0036] Die zu behandelnden Gasölchargen sind beispielsweise Gasöle aus der direkten Destillation, Gasöle der katalytischen Fluidcrackung (im Angelsächsischen abgekürzt FCC für Fluid Catalytic Cracking) oder (LCO). Sie verfügen im Allgemeinen über einen Siedeanfangspunkt von wenigstens 180°C und einem Siedepunkt von höchstens 370°C. Die Gewichtszusammensetzung dieser Chargen nach Kohlenwasserstofffamilien ist entsprechend den Intervallen variabel. In einer typischen auftretenden Zusammensetzung liegen die Gewichtsgehalte an Paraffin zwischen 5,0 und 30,0%, an Naphtenen zwischen 5,0 und 40,0% und an aromatischen Verbindungen zwischen 40,0 und 80,0%. Weniger aromatische Chargen können ebenfalls behandelt werden, die weniger als 40% Aromate und im Allgemeinen zwischen 20% und weniger als 40% Aromate haben, wobei der Gehalt an Naphtenen bis zu 60% gehen kann.

[0037] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

[0038] Für die nachstehend aufgeführten Beispiele besitzt der Katalysator in der Hydrierstufe die folgenden Eigenschaften: Gehalt an Nickel in Form von Oxiden 3%, Gehalt an Molybdän in Form von Oxiden 16,5% und 6% Phosphorpentoxid auf Aluminiumoxid. Zur Durchführung des Hydrocrackens verwendet man vorzugsweise einen Katalysator, dessen Träger Aluminiumoxid ist. Dieser Katalysator enthält 12 Gew.-% Molybdän, 4% Nickel in Form von Oxiden und 10% an Y-Zeolith, dieser Katalysator ist in Beispiel 2 der US 5 525 209 beschrieben.

[0039] Diese Katalysatoren werden durch ein Gemisch von n-Hexan/DMDS + Anilin bis zu 320°C geschwefelt. Nach 3000 Stunden kontinuierlichen Betriebs wurde keinerlei Desaktivierung der Katalysatoren wie im Beispiel beschrieben, beobachtet.

Beispiel 1:

[0040] Die Charge wird in einer Pilotereinheit, die über zwei Reaktoren in Serie verfügt, behandelt, und zwar unter den folgenden Bedingungen: die Raumgeschwindigkeit in den beiden Reaktoren liegt bei 0,29 Volumen flüssiger Charge pro Volumen Katalysator und Stunde, die Eintrittstemperatur in den ersten Reaktor liegt bei 380°C für die Hydrierung und liegt bei 390°C für das Hydrocracken, der Druck in den Reaktoren liegt bei 14 MPa. In jedem Reaktor liegt die Wasserstoffzyklisierung bei 2000 Nm³ pro m³ Charge. Die Eigenschaften der Charge und des 190°C+ Produkts, erhalten nach jeder Stufe, sind in der Tafel 1 nach der Hydrocrackstufe und nach der Destillation zusammengefasst.

Tafel 1

Eigenschaften	Charge	Produkt 190°C+ nach Hydrocracken
Dichte bei 15°C	0,947	0,831
Fließpunkt °C	3	-7
Cetanzahl des Motors	32	56
Stickstoff gesamt (in Gewicht) ppm	1290	<1
Schwefel (in Gewicht) ppm	19700	<1
Paraffine % (in Gewicht)	15	30
Naphtene % (in Gewicht)	17,3	69
aromatische Verbindungen % (in Gewicht)	67,7	1
Verbrauch an H2 % (in Gewicht)		4,22
T95 °C	397	353

Beispiel 2:

[0041] Die Charge wurde in einer Piloteinheit behandelt, die über zwei Reaktoren in Reihe verfügte, und zwar unter folgenden Bedingungen: die Raumgeschwindigkeit in den beiden Reaktoren liegt bei 0,5 Volumen flüssiger Charge pro Volumen Katalysator und Stunde, die Eintrittstemperatur in den ersten Reaktor lag bei 385°C für die Hydrierung und im zweiten Reaktor liegt sie bei 375°C für das Hydrocracken; der Druck in den beiden Reaktoren liegt bei 14 MPa. In jedem Reaktor liegt die Rezyklierung des Wasserstoffs bei 2000 Nm³ pro m³ Charge. Die Merkmale der Chargen und der erhaltenen Produkte nach jeder Stufe sind in Tafel 2 angegeben.

Tafel 2

Eigenschaften	Charge	Produkt nach Hydrocracken
Dichte bei 15°C	0,951	0,827
Fließpunkt °C	-36	-45
Cetanzahl des Motors	18	53
Stickstoff gesamt (in Gewicht) ppm	826	<1
Schwefel (in Gewicht) ppm	17600	<1

Beispiel 3:

[0042] Die Charge wurde in einer Piloteinheit mit zwei Reaktoren in Reihe wie nach Beispiel 1 unter den folgenden Bedingungen behandelt: die Raumgeschwindigkeit in den beiden Reaktoren lag bei 0,25 Volumen flüssiger Charge pro Volumen Katalysator und Stunde, die Eintrittstemperatur in den ersten Reaktor lag bei 360°C für die Hydrierung und im zweiten Reaktor beträgt sie 367°C für das Hydrocracken, der Druck in den beiden Reaktoren liegt bei 14 MPa. In jedem Reaktor beträgt die Rezyklierung des Wasserstoffs 2000 Nm³ pro m³ Charge. Die Eigenschaften der Chargen und der erhaltenen Produkte nach jeder Stufe sind in Tafel 3 angegeben.

Tafel 3

Eigenschaften	Charge	Produkt nach Hydrierung	Produkt 150°C nach Hydrocracken
Dichte bei 15°C	0,951	0,874	0,835
Cetanzahl des Motors	18	33	44
Stickstoff gesamt (in Gewicht) ppm	830	<1	<1
Schwefel (in Gewicht) ppm	17600	<30	<30
Paraffine % (in Gewicht)	11	8	11
Naphtene % (in Gewicht)	10	87	85
aromatische Verbindungen % (in Gewicht)	79	5	4
Verbrauch an H ₂ % (in Gewicht)		3,26	4,73
95 % Punkt TBP °C	378	342	322

[0043] Man stellt fest, dass, wenn man nach dem Verfahren der Erfindung (Beispiele 1 und 2) mit Chargen arbeitet, deren Gehalt an aromatischen Verbindungen erheblich ist, man ein Endprodukt erhält, das über die folgenden Eigenschaften verfügt: eine erhöhte Cetanzahl, niedrige Werte an aromatischen Verbindungen, insbesondere an Di- und Poly-Aromaten, an Schwefel, an Stickstoff, einen niedrigen Fließpunkt und einen geringen 95% Punkt. Der nach diesem Verfahren erhaltene Gasölschnitt ist von sehr guter Qualität und hält die Normen ein, selbst die drakonischsten Normen, die von verschiedenen Staaten aufgestellt wurden.

[0044] Dieses Beispiel 3 zeigt den Vorteil der Hydrocrackstufe hinsichtlich der Qualität der Produkte, die Gewinne, die an einem einzigen Hydrocrackkatalysator erhalten wurden und die bei 39/1000 hinsichtlich der Dichte, 22°C hinsichtlich des 95%-Punktes und 11 hinsichtlich der Cetanpunkte liegen.

[0045] Dieses Verfahren zur Verbesserung der Cetanzahl in zwei Stufen ermöglicht den Erhalt eines Gasölschnittes hoher Cetanzahl. Wenn man somit in die Spezifikationen hinsichtlich aromatischer Verbindungen eines vorgegebenen Landes eintreten will, dann kann man mehr oder weniger den Basisschnitt hydrieren, in sämtlichen Fällen jedoch ergibt sich eine Wasserstoffeinsparung gegenüber dem klassischen Verfahren zur Verbesserung der Gasölschnitte.

[0046] Die Erfindung zeigt zwei Hauptvorteile: sie ermöglicht eine Einsparung von Wasserstoff, da man eine weniger starke Hydrierung vornimmt, um eine gleiche Cetanzahl zu erhalten; sie ermöglicht auch den Aufbau einer Reserve an aromatischen Verbindungen, die man noch nach Bedarf in einer späteren Hydrierungsstufe hydrieren kann, was sich in einem Potential der Steigerung der Cetanzahl darstellt. Der letztgenannte Fall betrifft insbesondere die Ausgangsgasöle mit erhöhten Gehalten an Aromaten (40–80 Gew.-%). Die Hydrierstufe wird realisiert mit jedem bekannten Hydrierkatalysator und insbesondere denen, die wenigstens ein Edelmetall, abgeschieden auf einem amorphen feuertesten Oxidträger (beispielsweise Aluminiumoxid) enthalten. Ein bevorzugter Katalysator enthält wenigstens ein Edelmetall (Platin bevorzugt), wenigstens ein Halogen (und bevorzugt zwei Halogene: Chlor und Fluor) sowie eine Matrix (Aluminiumoxid bevorzugt). Die Hydrierstufe kann unter dem gesamten aus der Hydrocrackstufe austretenden Abstrom erfolgen, eine Trennung der Verbindungen 150- (oder bevorzugt 180-) hat dann nach dieser Hydrierung bereits stattgefunden. Die Hydrierstufe kann auch am 150+-Schnitt oder (180+-Schnitt entsprechend der gewählten Fraktionierung), ggf. gefolgt von einer Trennung der Verbindungen 150- (oder 180-) erfolgen.

[0047] Die durch die klassischen Verfahren der starken Hydrierung auferlegten Begrenzungen werden festgelegt durch den Gehalt an aromatischen Verbindungen. Sobald einmal diese aromatischen Verbindungen sämtlich hydriert sind, kann man nicht mehr hoffen, die Cetanzahl zu erhöhen, vielmehr, wenn man ein Hydrocracken der Hydrierung zuordnet, kann man noch die Cetanzahl erhöhen, indem man den Gehalt an Paraffinen des Schnittes erhöht. Im Fall der Gasölschnitte mit niedrigen Gehalten an Aromaten (20 bis weniger als 40%) ermöglicht es die Zuordnung nach der Erfindung der Hydrierschritte, dann des Hydrocrackens, eine erhöhte Cetanzahl zu erhalten, was nicht möglich gewesen wäre durch die gesteigerte Hydrierung, wie sie im Stand der Technik Verwendung fand. Die Verkettung der Verfahren, die wir hier vorschlagen ermöglicht es, die durch die Verfahren der verstärkten Hydrierung auferlegten Grenzen zu überschreiten und die Cetanzahl über jede Norm hinaus zu erhöhen.

[0048] Mit dem Verfahren der Erfindung werden Kraftstoffe mit Gehalten an Schwefel unter 500 ppm und selbst Gehalten unter 50 ppm oder noch niedriger als 10 ppm erhalten. Gleichzeitig verbleiben die Cetanzahlen bei wenigstens 49 oder wenigstens 50. Der Gehalt an Aromaten liegt im Allgemeinen bei höchstens 50% (5–20%) und der an Polyaromaten ist gesenkt auf unter 1%.

[0049] Gegenüber dem klassischen Verfahren der verstärkten Hydrierung, ermöglicht das Verfahren der Erfindung stärkere Gewinne hinsichtlich der unten aufgezählten Eigenschaften. Der Gewinn ist die Differenz, die beobachtet wird zwischen den Werten der Eigenschaft für das Produkt und für den Ausgangsschnitt.

Dichte bei 15°C
Cetan (Schnitt 150+)

Gewinn im Allgemeinen um 100/1000 und mehr
Gewinn wenigstens 20 oder 25 und kann bis +35 oder mehr gegenüber etwa 20 in den Hydrierverfahren gehen

95% Punkt

die Gewinne gehen von 25 bis 60°C oder mehr anstatt 10 –20°C maximal für die Hydrierung.

[0050] Diese Werte werden als Anhaltspunkt gegeben, sie stellen nicht ein zu erhaltendes Minimum noch ein Maximum, das erhalten wurde, dar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Gasölschnittes mit einem Siedeanfangspunkt von wenigstens 150°C und von dem wenigstens 90 Gew.-% bei höchstens 370°C sieden, einem Gehalt an Aromaten von weniger als 80 Gew.-% und einem Gehalt an Naphtenen von 5–60 Gew.-%, um einen Kraftstoff mit hoher Cetanzahl, entaromatisiert, entschwefelt, der über gute Eigenschaften im kalten Zustand verfügt, zu erhalten, wobei dieses Verfahren die folgenden Stufen umfasst:

a. wenigstens eine erste sog. Hydrierstufe, in der man diesen Gasölschnitt in Anwesenheit von Wasserstoff über einen Katalysator strömen lässt, der umfasst: einen amorphen mineralischen Träger, wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente, in einer Menge, ausgedrückt als Gew.-% Metall pro Gew.-% fertigen Katalysators von 0,5 bis 40 Gew.-%, wenigstens ein nicht-edles Metall oder eine nicht-edle Metallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators, von 0,01 bis 30 Gew.-% und Phosphor oder wenigstens eine Phosphorverbindung in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Phosphorperoxyd bezogen auf das Gewicht des Trägers, von 0,001 bis 20% und

b. wenigstens eine zweite sog. Hydrocrackstufe, in der man das hydrierte aus der ersten Stufe stammende Produkt in Anwesenheit von Wasserstoff über einen Katalysator strömen lässt, der umfasst: einen mineralischen zum Teil zeolithischen Träger, wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators, von 0,5 bis 40% und wenigstens ein nicht-edles Metall oder eine nicht-edle Metallverbindung der Gruppe VIII in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht des fertigen Katalysators von 0,01 bis 20%, wobei der Abstrom aus der Hydrocrackstufe einer Trennung der leichten Verbindungen zur Rückgewinnung des Kraftstoffs ausgesetzt wird und die schwersten Produkte in dem Verfahren nicht rezykliert werden, und die Gesamtumwandlung bei höchstens 50% liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Gasölschnitt einen Siedeanfangspunkt von wenigstens 180°C und einen Siedeendpunkt von höchstens 370°C aufweist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Gasölschnitt einen Gehalt an Aromaten zwischen 40–80 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Gasölschnitt einen Gehalt an Aromaten von wenigstens 20 Gew.-% und weniger als 40 Gew.-% aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Metall der Gruppe VIB des Katalysators der Stufe a) gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird durch Molybdän und Wolfram, und das Metall der Gruppe VIII des Katalysators der Stufe a) gewählt ist aus der durch Nickel, Kobalt und Eisen gebildeten Gruppe.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Metall der Gruppe VIB des Katalysators der Stufe b) gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird durch Molybdän und Wolfram, und das Metall der Gruppe VIII des Katalysators der Stufe b) gewählt ist aus der durch Nickel, Kobalt und Eisen gebildeten Gruppe.

Gruppe.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die aus der Hydrierstufe a) stammenden Produkte einer Behandlung ausgesetzt werden, die gewählt ist aus der durch die Gas-Flüssigkeitstrennungen und die Destillationen gebildeten Gruppe, wobei die Stufe b) des Hydrocrackens an der so erhaltenen flüssigen Phase durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Arbeitsbedingungen der Stufen a) und b) eine Temperatur von etwa 250°C bis etwa 450°C, einen Gesamtdruck von etwa 0,5 bis 20 MPa und eine stündliche Raumgesamtgeschwindigkeit der flüssigen Charge von etwa 0,1 bis etwa 30 h⁻¹ aufweisen.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator der Stufe a) ein Metall oder eine Metallverbindung umfasst, die gewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird durch Molybdän und Wolfram, in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht fertigen Katalysators zwischen 2 und 30 Gew.-%, und ein Metall oder eine Metallverbindung gewählt aus der durch Nickel, Eisen und Kobalt gebildeten Gruppe, in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Metall bezogen auf das Gewicht fertigen Katalysators, zwischen 0,1 und 10%.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator der Stufe a) Bor oder wenigstens eine Borverbindung umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem der Katalysator der Stufe a) Bor oder wenigstens eine Borverbindung in einer Menge, ausgedrückt als Gewicht Bortrioxid bezogen auf das Gewicht des Trägers von etwa 0,001 bis 10% umfasst.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Abstrom aus dem Hydrocracken einer Hydrierstufe ausgesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen