

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 723 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92113272.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C10G 65/00, C10G 65/06**

(22) Anmeldetag: **04.08.92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.02.94 Patentblatt 94/07

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **Klein, Wolfdieter**
Königsberger Strasse 13
D-45665 Recklinghausen(DE)
Anmelder: **Flügge, Helmut**
Ostpreussenstrasse 70
D-40822 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: **Klein, Wolfdieter**

Königsberger Strasse 13
D-45665 Recklinghausen(DE)
Erfinder: **Flügge, Helmut**
Ostpreussenstrasse 70
D-40822 Mettmann(DE)

(74) Vertreter: **Herrmann-Trentepohl, Werner,**
Dipl.-Ing. et al
Patentanwälte
Herrmann-Trentepohl, Kirschner,
Grosse, Bockhorni & Partner
Schaeferstrasse 18
D-44623 Herne (DE)

(54) Verfahren zur Aufbereitung von Rohbenzol.

(57) Verfahren zur Aufbereitung von Rohbenzol (1), das bei der Verkokung kohlenstoffhaltiger Materialien, insbesondere von Kohle, anfällt, mittels katalytischer Vor- und Haupthydrierung unter Druck bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Wasserstoff, bei dem das Rohbenzol einer Destillation unter Vakuum (2) bei Temperaturen von $< 100^{\circ}\text{C}$ zur Auftrennung in eine benzolhaltige (3) und eine styrolhaltige Fraktion (4) unterworfen wird, die benzolhaltige

ge Fraktion der Haupthydrierung (8) unterworfen wird, die styrolhaltige Fraktion bei einer Temperatur von nicht mehr als 280°C einer Vorhydrierung (15) zu einem aromatenhaltigen Vorprodukt unterworfen wird, wobei die Aufheizung der styrolhaltigen Fraktion auf Hydriertemperatur im Heißumlauf (14) mit vorhydriertem Produkt erfolgt und anschließend das aromatenhaltige Vorprodukt der Haupthydrierung (20) unterworfen wird.

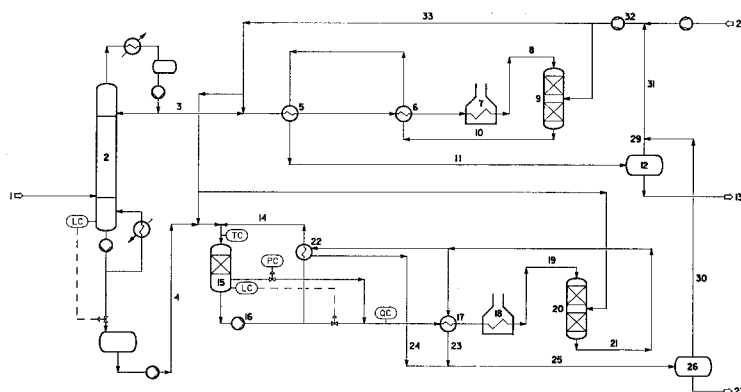


FIG. 1

EP 0 582 723 A1

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Druckraffinationsverfahren zur Gewinnung von Benzolraffinat aus Rohbenzol, das bei der Verkokung von organischen Kohlenstoffverbindungen anfällt.

Es ist bekannt, daß Benzolraffinat durch Hydrierung mit Wasserstoff aus Rohbenzol erzeugt werden kann.

Mehrere Verfahrensvarianten werden großtechnisch eingesetzt, wobei sie sich im wesentlichen durch die Vorwärmung/Verdampfung des Rohbenzols und dem Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren im Vorreaktor unterscheiden.

Die Vorwärmung/Verdampfung des Rohbenzols bei den z. Z. eingesetzten Verfahren erfolgt unterschiedlich.

Ein Verfahren benutzt die Wärme des hydrierten Benzolraffinates, um das Rohbenzol in Verdampferwärmetauschern im Gegenstrom abzdampfen. Dabei bilden sich während des Durchströmens der Wärmetauscher Polymerisate, die sich mit Schwersiedern aus dem Rohbenzol in den Sumpfen der Verdampfer anreichern und als Abschamm im letzten Apparat kontinuierlich abgezogen werden.

Ein zweites Verfahren verwendet eine Strippkolonne mit mehrstufiger Zwischenaufheizung für die Verdampfung des Rohbenzols. Als Wärmequelle für die Aufheizung kann sowohl ein Wärmeträgeröl als auch hydriertes Benzolraffinat eingesetzt werden. In diesem Fall wird der Abschamm im Sumpf der Strippkolonne kontinuierlich abgezogen.

Der Abschamm wird in beiden Verfahren in einer separaten Destillation zwecks Rückgewinnung des Benzols behandelt. Der Rückstand aus dem Sumpf muß entsorgt werden und bedeutet somit einen Produktverlust.

Im Vorreaktor werden speziell die Schwefelkohlenstoffe, Diolefine und das Styrol bei etwa 250 °C und einem Wasserstoffpartialdruck > 18 bar an einem CoMo-Katalysator und danach im Hauptreaktor nach Aufheizung mittels eines Prozeßofens auf ca. 300 bis 350 °C und einem Wasserstoffpartialdruck > 18 bar Thiophene und Olefine an einem CoMo-Katalysator hydriert.

Da aufgrund der hohen Temperaturen in der Vorwärmung/Verdampfung und im Vorreaktor durch die Anwesenheit insbesondere von Styrol Polymerisationsprodukte entstehen, ist man dazu übergegangen, die Reaktion im Vorreaktor anstatt an einem CoMo- an einem NiMo-Katalysator durchzuführen.

Dadurch kann die Temperatur auf ca. 200 °C abgesenkt und Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit genommen werden.

Trotz dieser Änderungen haben alle diese Verfahren aufgrund ihrer Technologie den Nachteil, daß bedingt durch die hohe Temperatur an den Verdampferoberflächen und langen Verweilzeiten in

den eingesetzten Apparaten unerwünschte Polymerisationsprodukte entstehen, die einerseits Produktverluste darstellen und andererseits erhebliche Verschmutzungen der Wärmetauscher verursachen, was zur Folge hat, daß die Anlagenstandzeiten begrenzt und dadurch die Wirtschaftlichkeit verschlechtert wird.

Demgemäß besteht die Aufgabe darin, die Polymerisation des Styrols und der Diolefine zu verhindern.

Die Aufgabe wird mit den Rohbenzolhydrierverfahren der Ansprüche 1 oder 4 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche. Figur 1 zeigt eine erste bevorzugte Variante der erfindungsgemäßen Verfahren.

Das Rohbenzol 1 wird in einer Vakuumkolonne 2 unter milden thermischen Bedingungen bei einer Sumpftemperatur < 100 °C in eine Benzolfraction 3 und eine styrolhaltige Fraction 4 getrennt. Das Kopfprodukt kann deshalb in normalen Röhrenwärmetauschern 5 und 6 im Gegenstrom mit Benzolraffinat 10 vorgewärmt und im Aufheizofen 7 auf Reaktionstemperatur 8 gebracht werden, ohne daß Polymerisation eintritt. Die Hydrierung erfolgt über CoMo-Katalysatoren im Hauptreaktor 9. Das in den Wärmetauscher 6 und 5 abgekühlte Benzolraffinat 11 wird im Abscheider 12 vom Gas getrennt und verläßt als unstabilisiertes Produkt 13 die Hydrieranlage.

Die im Sumpf der Vakuumkolonne anfallende styrolhaltige Fraction 4 wird ohne indirekte Vorwärmung einem heißen Umlaufstrom 14 zugemischt und dadurch auf Reaktionstemperatur gebracht.

Dazu wird das im Vorreaktor hydrierte Produkt 16 benutzt, in dem das Styrol bereits zu ca. 80 bis 99 %, vorzugsweise 95 %, abgebaut wurde.

Die Auswahl des Katalysators für den Vorreaktor richtet sich nach dem Schwefelgehalt des Einsatzes.

Liegt der Schwefelgehalt im ppm-Bereich, können Edelmetallkatalysatoren (z. B. Palladium) eingesetzt werden.

Dadurch kann der Vorreaktor mit einer Reaktionstemperatur zwischen 50 und 180 °C, vorzugsweise bei ca. 80 bis 130 °C, betrieben werden.

Bei höheren Schwefelgehalten kommen NiMo- oder CoMo-Katalysatoren zum Einsatz. Dementsprechend ist die Reaktortemperatur anzuheben.

Durch die direkte Aufwärmung der styrolhaltigen Fraction mittels Heißumlauf wird einerseits die Aufheizung so verkürzt, daß für die Polymerisation keine Reaktionszeit zur Verfügung steht, da die Vermischung von Feed 4 und Umlauf 14 direkt vor Reaktoreintritt erfolgt. Andererseits werden die polymerisationsfähigen Produkte im Verhältnis 1:2 bis 1:10, vorzugsweise 1:3 bis 1:5, verdünnt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der geringen Konzentrationen zusätzlich erheblich reduziert

wird. Da im nachfolgenden Katalysatorbett des Vorreaktors 15 die Styrole und Diolefine mit Wasserstoff hydriert werden, ist die Polymerisationsbildung ausgeschlossen.

Das vorhydrierte Produkt 16 wird im Gegenstrom mit dem aromatenhaltigen Raffinat 21 im Wärmetauscher 17 und im Aufheizofen 18 auf Reaktionstemperatur 19 gebracht und dem mit CoMo-Katalysator gefüllten Hauptreaktor 20 zugeführt.

Mit dem aromatenhaltigen Raffinat 21 wird nicht nur die Vorwärmung des Stromes 16 im Wärmetauscher 17 sichergestellt, sondern auch die erforderliche Temperatur des Umlaufstromes 14 mittels Wärmetauscher 22 eingestellt. Die beiden abgekühlten Teilströme 23 und 24 werden als Gesamtstrom 25 dem Abscheider 26 zugeführt. In diesem erfolgt die Trennung in Gas und aromatenhaltigem Raffinat 27.

Die in den Abscheidern 12 und 26 abgetrennten wasserstoffhaltigen Gase 29 und 30 werden als Kreiskreisgas 31 zusammengeführt und mit Frischwasserstoff 28 entsprechend dem technischen Verbrauch angereichert. Über den Kompressor 32 wird das verdichtete Gas 33 den Strömen 3 und 4 zugemischt. Ebenso wird dem Strom 33 das Quenchgas für die Hauptreaktoren 9 und 20 entnommen.

Eine Verfahrensvariante stellt Figur 2 dar. Sie unterscheidet sich zu Figur 1 dadurch, daß die styrolhaltige Fraktion 4 nach der Hydrierung im Vorreaktor 15 als Strom 16 der benzolhaltigen Fraktion 3 nach dem Wärmetauscher 5 zugemischt wird. Danach erfolgt die gemeinsame Aufwärmung im Wärmetauscher 6, die Aufheizung auf Reaktionstemperatur 8 im Aufheizofen 7 und die Hydrierung im Hauptreaktor 9.

Mit dem Raffinat 10 wird nicht nur die Vorwärmung des Stromes 3 in den Wärmetauschern 6 und 5 sichergestellt, sondern auch die erforderliche Temperatur des Umlaufstromes 14 mittels Wärmetauscher 22 eingestellt.

Die beiden abgekühlten Teilströme 23 und 24 werden als Gesamtstrom 11 dem Abscheider 12 zugeführt. In diesem erfolgt die Trennung in Gas 31 und Raffinat 13. Die Frischwasserstoff- und Kreiskreisgasversorgung ist entsprechend Figur 1.

Eine weitere Verfahrensvariante zeigt Figur 3. Sie unterscheidet sich im wesentlichen von der Figur 2 dadurch, daß die benzolhaltige Fraktion 3 einer Vorhydrierung unterzogen wird. Durch diese Verfahrensvariante kann entsprechend den Hydrierbedingungen und dem eingesetzten Katalysator im Vorreaktor der Hauptreaktor entlastet werden.

Die Reaktionstemperatur 34 wird im Wärmetauscher 5 eingestellt. Die Vorhydrierung erfolgt im Reaktor 35 an einem NiMo-Katalysator. Die vorhydrierte benzolhaltige Fraktion 36 wird mit der vorhydrierten aromatenhaltigen Fraktion 16 gemein-

sam gemäß Figur 2 weiterbehandelt.

Ein Alternativ-Verfahren gemäß Anspruch 4 stellt Figur 4 dar.

Bei diesem Verfahren wird auf die Destillation unter Vakuum verzichtet und das Rohbenzol direkt auf einen Vorreaktor aufgegeben.

Die erforderliche Reaktionstemperatur wird gemäß den vorher beschriebenen Verfahren durch den Heißumlauf eingestellt.

Das Rohbenzol 1 wird auf Reaktionsdruck 2 gebracht und mittels des Heißumlaufes 6 auf Reaktionstemperatur 3 erwärmt. Im Vorreaktor 4 werden in Anwesenheit von Wasserstoff 20 die Schwefelkohlenstoffe, Diolefine und Styrole hydriert. Das vorhydrierte Produkt 5 wird im Wärmetauscher 7 vorgewärmt und im Aufheizofen 8 auf Reaktionstemperatur 9 gebracht. Im Hauptreaktor 10 werden die restlichen Diolefine und Schwefelverbindungen, insbesondere Thiophene, abgebaut. Das Benzolraffinat 11 wird im Wärmetauscher 12 zur Einstellung der Heißumlauftemperatur und im Wärmetauscher 7 zur Vorwärmung des Stromes 5 benutzt. Die abgekühlten Ströme 13 und 14 werden im Abscheider 15 in Raffinat 16 und Gas 17 getrennt. Der erforderliche Frischwasserstoff 18 und das Gas 17 werden im Kompressor 19 verdichtet. Das Hydriergas 20 wird dem Strom 2 zugemischt und dient dem Hauptreaktor 10 als Quenchgas 21.

Die vorgestellten Verfahren nach Figur 1 bis 4 weisen durch

- die größere Produktausbeute (2-2,5 %)
- die längere Anlagenstandzeit (12-15 %)
- den geringeren Investitionskosten (ca. 20-30 %)
- den geringeren Betriebsmittelkosten (ca. 15-20 %)

eine wesentlich höhere Wirtschaftlichkeit gegenüber den herkömmlichen Verfahren aus.

Desweiteren wird die Umweltbelastung durch

- Wegfall der Abschlammdestillation
- Vereinfachung der Prozeßführung

erheblich reduziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Rohbenzol, das bei der Verkokung kohlenstoffhaltiger Materialien, insbesondere von Kohle, anfällt, mittels katalytischer Vor- und Haupthydrierung unter Druck bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohbenzol einer Destillation unter Vakuum bei Temperaturen von $< 100^{\circ}\text{C}$ zur Auftrennung in eine benzolhaltige und eine styrolhaltige Fraktion unterworfen wird, die benzolhaltige Fraktion der Haupthydrierung unterworfen wird, die styrolhaltige Fraktion bei einer Temperatur von nicht mehr als 280°C einer

Vorhydrierung zu einem aromatenhaltigen Vorprodukt unterworfen wird, wobei die Aufheizung der styrolhaltigen Fraktion auf Hydriertemperatur im Heißumlauf mit vorhydriertem Produkt erfolgt und anschließend das aromatenhaltige Vorprodukt der Haupthydrierung unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die benzolhaltige Fraktion und das aromatenhaltige Vorprodukt zur Haupthydrierung zusammengeführt werden. 10
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die benzolhaltige Fraktion vor der Haupthydrierung einer Vorhydrierung unterworfen wird. 15
4. Verfahren zur Aufbereitung von Rohbenzol, das bei der Verkokung kohlenstoffhaltiger Materialien, insbesondere von Kohle, anfällt, mittels katalytischer Vor- und Haupthydrierung unter Druck bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohbenzol bei einer Temperatur von nicht mehr als 280 ° C einer Vorhydrierung zu einem aromatenhaltigen Vorprodukt unterworfen wird, wobei die Aufheizung des Rohbenzols auf Hydriertemperatur im Heißumlauf mit vorhydriertem Produkt erfolgt und anschließend das aromatenhaltige Vorprodukt der Haupthydrierung unterworfen wird. 20
25
30
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbereitung von Rohbenzol in zwei oder mehreren parallel geführten Verfahrenssträngen erfolgt. 35
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die parallel geführten Verfahrensstränge in eine oder mehrere gemeinsame Haupthydrierungen geführt werden. 40
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorhydrierung mit einem Katalysator durchgeführt wird, der speziell Olefine und Styrol umsetzt. 45
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei schwefelreichem Rohbenzol in der Vorhydrierung ein Ni/Mo-Katalysator bei einer Temperatur von 180 bis 220 ° C eingesetzt wird. 50
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei schwefelarmem Rohbenzol in der Vorhydrierung ein Pd-Katalysator bei einer 55

Temperatur von 50 bis 180, vorzugsweise 80 bis 130 ° C, eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haupthydrierung bei einem höheren Temperaturniveau erfolgt als die Vorhydrierung.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der Haupthydrierung ein Co/Mo-Katalysator bei einer Temperatur bis 350 ° C eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffpartialdruck 16 bis 25 bar, vorzugsweise 18 bis 22 bar, beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizung des Heißumlaufs durch Wärmetausch mit Raffinat aus der Haupthydrierung erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Temperaturniveau in der Vorhydrierung mit der Umlaufmenge des Heißumlaufs gesteuert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit in der Vorhydrierung über die Umlaufmenge gesteuert wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturdifferenz zwischen Reaktoreintritt und Reaktoraustritt über den Heißumlauf gesteuert wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Heißumlauf die Konzentration der reaktiven Komponenten (Diolefine, Styrol) gesteuert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatenhaltige Produkt aus der Vorhydrierung zur Abtrennung von Feststoffen (z. B. Katalysatorabrieb) filtriert wird.

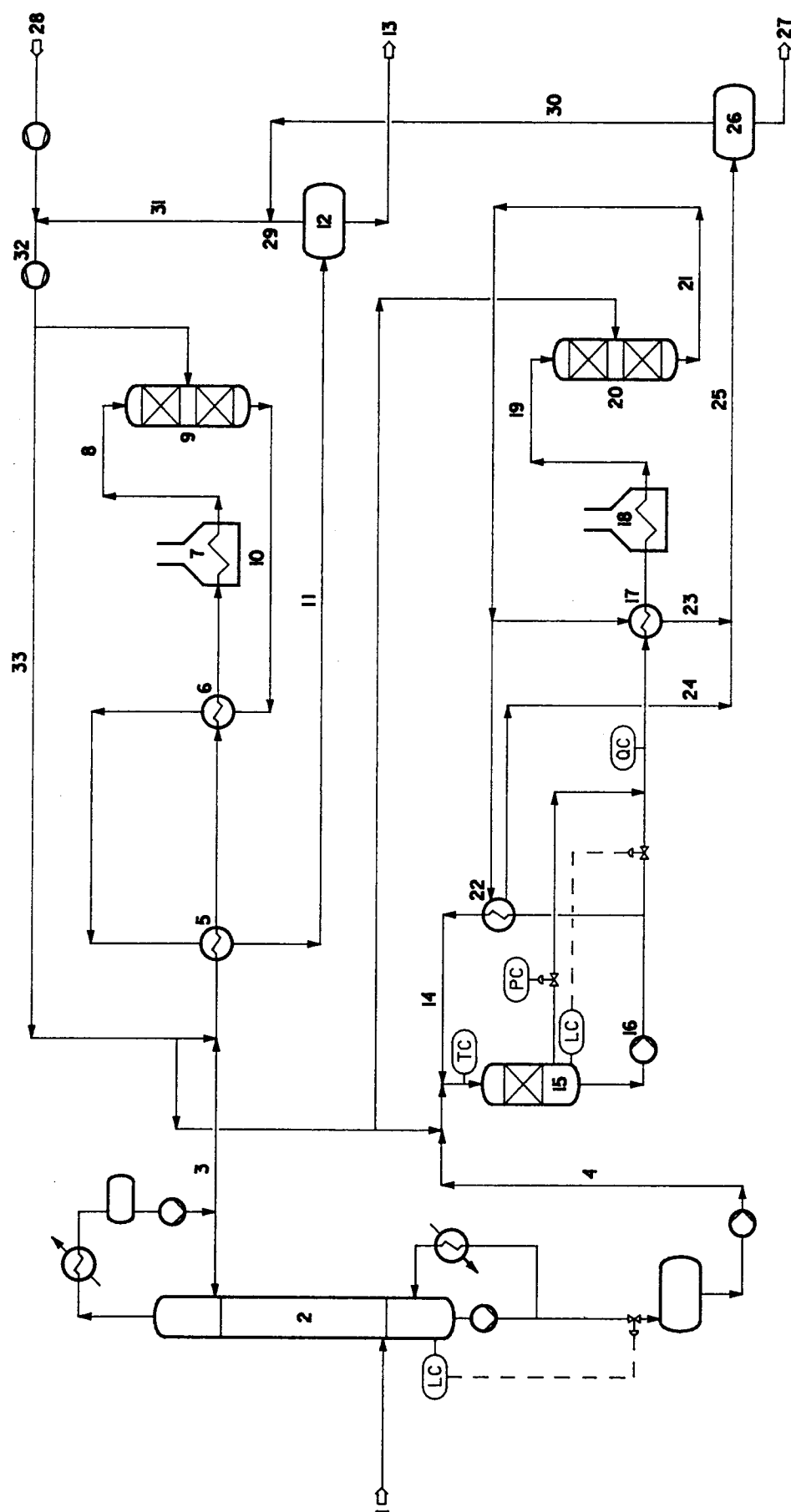


FIG. 1

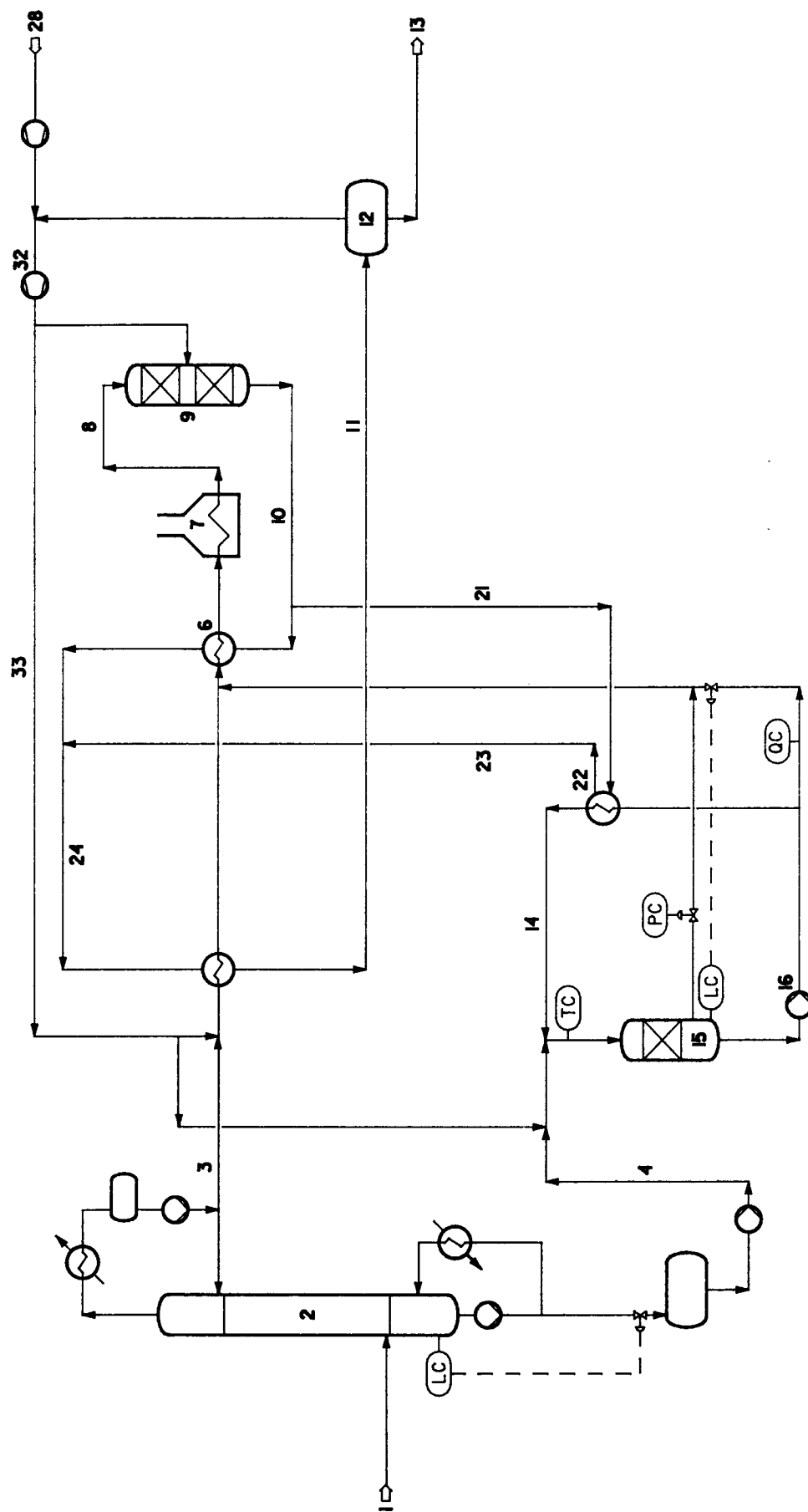


FIG. 2

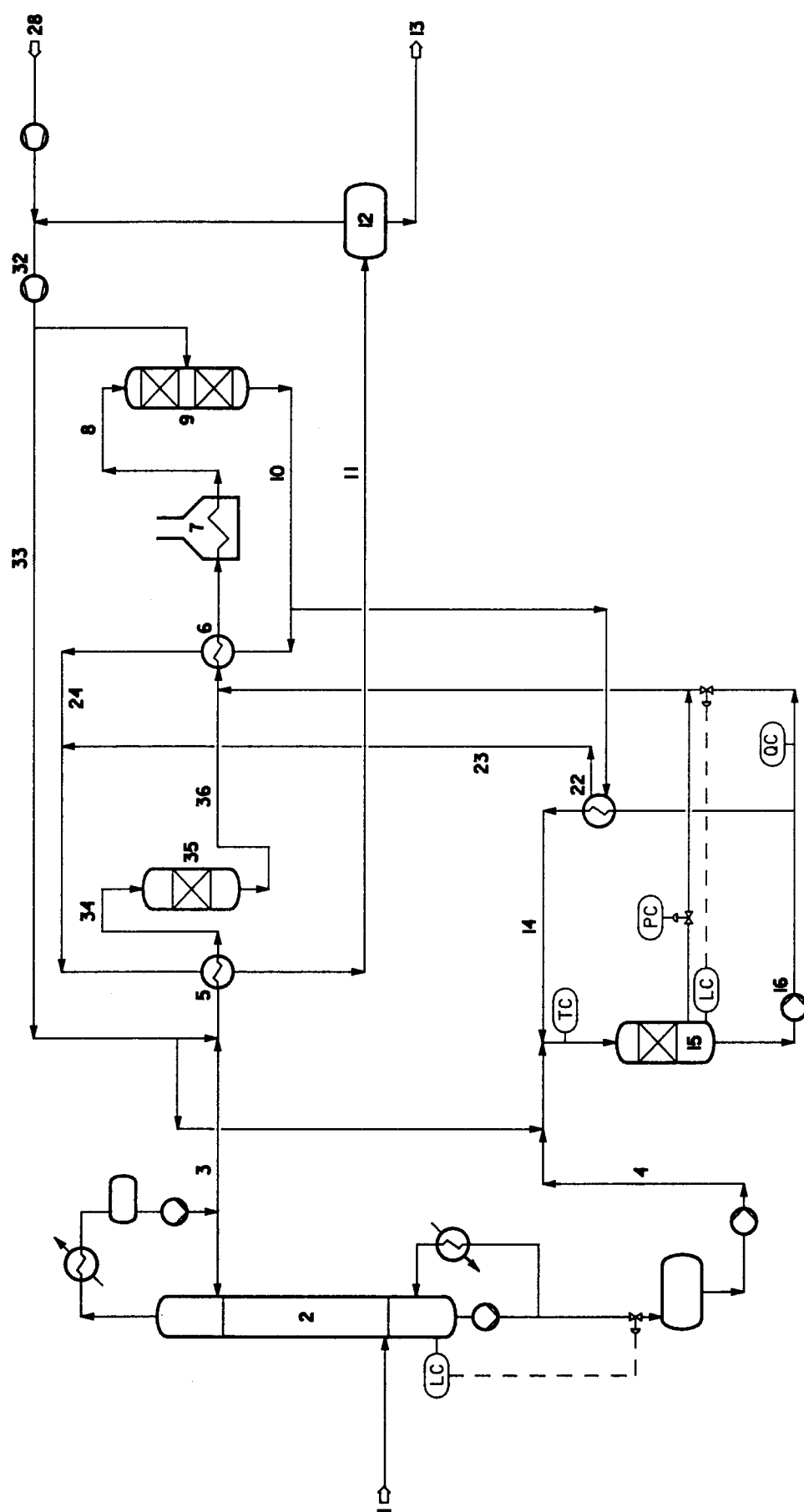


FIG. 3

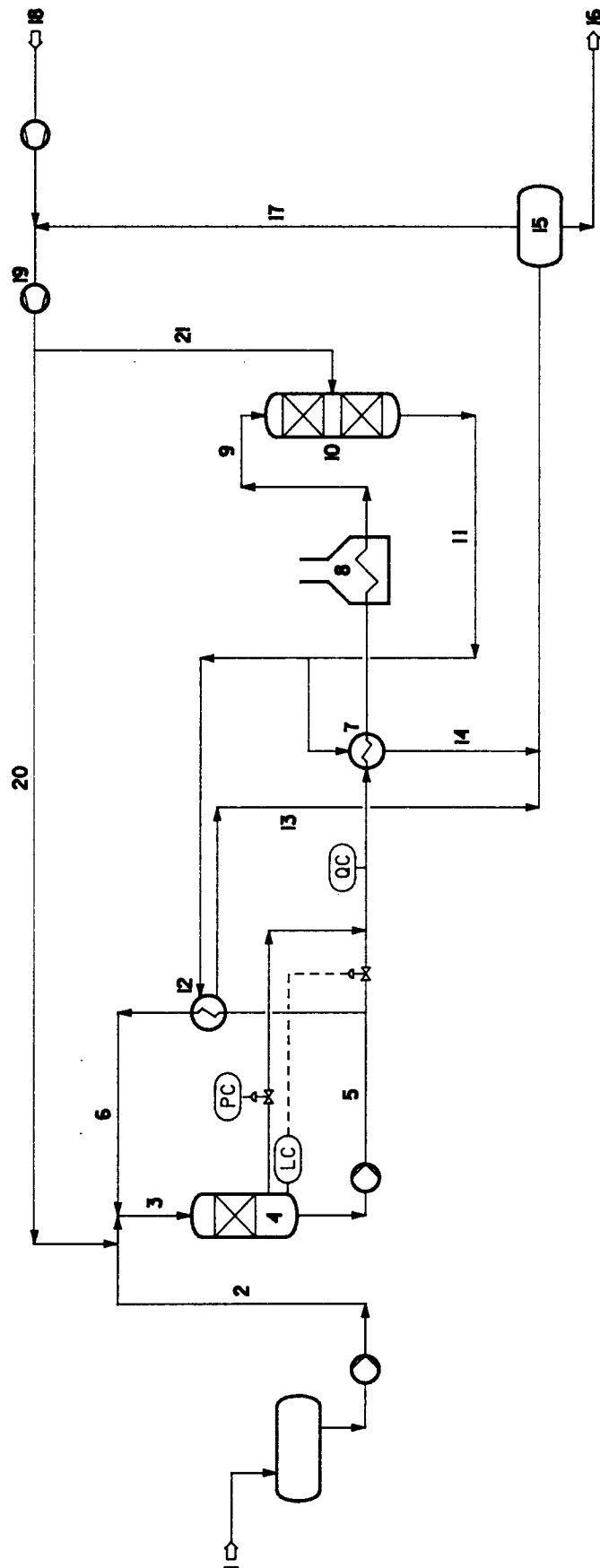


FIG. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 92 11 3272

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	US-A-3 449 460 (BETHLEHEM STEEL CORPORATION) ---	1-18	C10G65/00 C10G65/06
Y	US-A-3 429 804 (LUMMUS COMPANY) * Ansprüche 1-11; Abbildung 1 * ---	1-18	
A	DE-A-19 31 952 (UOP) * Ansprüche 1-8; Abbildung 1 * ---	2	
A	US-A-3 470 085 (UOP) * Ansprüche 1-7; Abbildung 1 * ---	1-18	
A	GB-A-1 032 674 (GULF) ---		
A	BE-A-647 626 (UOP) * Abbildung 1 * -----	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C10G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 1993	Prüfer Michiels, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			