

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 726 306 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.08.1996 Patentblatt 1996/33

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 1/10**, C10G 1/00

(21) Anmeldenummer: **96101496.6**

(22) Anmeldetag: **02.02.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **11.02.1995 DE 19504595**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Vicari, Maximilian, Dr.**
D-67117 Limburgerhof (DE)
• **Stabel, Uwe, Dr.**
D-67166 Otterstadt (DE)
• **Wörz, Helmut, Dr.**
D-68219 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zur gemeinsamen Hydrierung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Kondensaten**

(57) Verfahren zur katalytischen Hydrierung eines Gases und eines Kondensats, die jeweils im wesentlichen gesättigte und ungesättigte sowie im Falle des Kondensats weiterhin aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Wasserstoff, wobei man bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bis 50 bar das Kondensat sowie einen Teil des Gases in einer ersten Stufe bei 160 bis 250°C katalytisch hydriert, dem Hydrierprodukt den verbliebenen Teil des Gases zusetzt und das so erhaltene Gemisch in einer zweiten Stufe bei 250 bis 420°C katalytisch hydriert.

EP 0 726 306 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur gemeinsamen Hydrierung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Kondensaten.

Bei der thermischen Aufarbeitung von Kunststoffabfällen durch Depolymerisierung fallen gasförmige und flüssige Produktströme an. Diese Produktströme enthalten im wesentlichen gesättigte Kohlenwasserstoffe, daneben aber auch teilweise beträchtliche Anteile olefinisch oder acetylenisch ungesättigter Verbindungen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe neigen zur Polymerisation, wodurch Feststoffe gebildet werden, die in nachfolgenden Verarbeitungsverfahren stören, indem sie beispielsweise Katalysatoren deaktivieren oder zu Verkokungen an Reaktor-, Rohr- und Wärmetauscherflächen führen.

In der DE-A 43 11 034 wird vorgeschlagen, das durch Depolymerisation von Kunststoffabfällen gewonnene Gas, Kondensat und die viskose Depolymerisationsprodukte enthaltende Sumpfhase in separaten Teilströmen abzuziehen und das Kondensat und die Sumpfhase voneinander getrennt aufzuarbeiten. Weiterhin lehrt dieses Dokument eine einstufige Hydrierung des Kondensats an einem Festbettkatalysator.

Diese Aufarbeitungsweise ist technisch aufwendig, denn sie erfordert für die einzelnen Ströme getrennte technische Anlagen. Weiterhin können schwankende Zusammensetzungen des Kondensats und des Gases infolge von verschiedenen Zusammensetzungen der Kunststoffabfälle zu starken Temperaturschwankungen am Hydrierkatalysator führen und dessen Standzeit verkürzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, das in technisch einfacher Weise als nach dem Stand der Technik zu einer Reduzierung der Polymerenbildung in im wesentlichen gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasen und Kondensaten führt. Ein weiterer Aspekt der Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zu finden, das trotz Schwankungen in der Zusammensetzung der Einsatzströme eine konstante Betriebsweise ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung eines Gases und eines Kondensats, die jeweils im wesentlichen gesättigte und ungesättigte sowie im Falle des Kondensats aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Wasserstoff gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bis 50 bar das Kondensat sowie einen Teil des Gases in einer ersten Stufe bei 160 bis 250°C katalytisch hydriert, dem Hydrierprodukt den verbliebenen Teil des Gases zusetzt und das so erhaltene Gemisch in einer zweiten Stufe bei 250 bis 420°C katalytisch hydriert.

Die erfindungsgemäß zu hydrierenden Gase und Kondensate sind unter Normaldruck gasförmig bzw. flüssig.

Die Gase enthalten als Hauptkomponenten gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Propan, n-

Butan, iso-Butan und n-Pentan. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sie z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten und 1-Penten.

Daneben können die zu verarbeitenden Gase weitere Komponenten wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Stickstoff, aber auch Chlorkohlenstoffe wie Methylchlorid enthalten.

In der Regel liegt der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas bei 0,5 bis 35 Gew.-%, in besonderen Fällen kann er aber auch höher liegen. Das Gas enthält bevorzugt mindestens 50 Gew.-% gesättigte Kohlenwasserstoffe, jedoch können auch nur etwa 30 Gew.-% in solchen Gasen auftreten, die besonders hohe Anteile ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten. Der gesamte Chlorgehalt beträgt im allgemeinen 0,01 bis 1 Gew.-%.

Die Kondensate weisen im allgemeinen einen Siedebeginn bei ca. 60°C und ein Siedende bei ca. 180°C (ASTM D-86) auf. Sie enthalten als gesättigte Kohlenwasserstoffe im allgemeinen isomere Pentane, Hexane, Heptane, Octane und Nonane, aber auch längerkettige Alkane. Als Hauptkomponenten können aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Ethylbenzol auftreten, weiterhin Xylole. Die polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen sind im allgemeinen im wesentlichen Styrol, Methylstyrol und Inden. Bevorzugt sind Kondensate mit einem Styrolgehalt von 1 bis 4 Gew.-%. Bevorzugt liegt die Dienzahl des Kondensats bei 5 bis 50 g/100 g (UOP-Methode 326-82), die Bromaufnahme bei 20 bis 60 g/100 g (DIN 51 774), besonders bevorzugt 40 bis 50 g/100 g. Auch das Kondensat kann chlorhaltige Verbindungen enthalten (in der Regel weniger als 500 ppm Chlorgehalt, bezogen auf die Masse) sowie Schwefelverbindungen (in der Regel weniger als 100 ppm Schwefel, bezogen auf die Masse).

Die genannten Gase und Kondensate treten in thermischen und katalytischen Spaltanlagen von Kohlenwasserstoffgemischen auf. Im einzelnen sind hier Koker, Kokereien, katalytische Cracker oder Visbreaker zu nennen, deren Produktspektrum die genannten Gase und Kondensate umfaßt, welche sich bei entsprechender Aufarbeitung etwa durch Destillation bereitstellen lassen.

Bevorzugt werden aber Gase und Kondensate, die nach einer thermischen Depolymerisation von Kunststoffabfällen anfallen, wie sie z.B. in der DE-A 43 11 034 oder der deutschen Patentanmeldung P 43 24 112.3 beschrieben sind. Als Ausgangsprodukt dienen in diesen Verfahren Kunststoffabfälle, die in der Regel als Gemisch von Polymeren wie Polyolefinen, z.B. Polyethylen und Polypropylen, weiterhin Polystyrol, Polyvinylchlorid, Blends wie ABS, aber auch von Polyurethanen, Polyester und Polyamiden eingesetzt werden. Diese Abfälle werden gegebenenfalls zerkleinert und aufgeschmolzen. In einem Reaktor wird die Schmelze, z.B. bei 400 bis 550°C, in Produkte überführt, die dann in der Regel destillativ abgetrennt werden. Die dabei anfallenden Destillationsrückstände können in den

Reaktor zurückgeführt werden, wobei zuvor Feststoffe sowie gegebenenfalls Säuren abgetrennt werden.

Besonders bevorzugt zur Herstellung der erfindungsgemäß zu hydrierenden Ausgangsstoffe wird eine Verfahrensweise, derzufolge aus dem Depolymerisationsprodukt in einer direkt dem Reaktor nachgeschalteten ersten Kolonne ein bei 200 bis 280°C anfallendes Kopfprodukt abgetrennt wird, das nach partieller Kondensation einer zweiten Kolonne bei 70 bis 150°C zugeführt wird und darin in ein am Kolonnenkopf austretendes Gasgemisch und ein am Sumpf der Kolonne anfallendes Kondensat getrennt wird. Das so erhaltene Gas und Kondensat kann dann erfindungsgemäß hydriert werden.

Die Hydrierung wird in zwei Stufen vorgenommen. Die Temperatur in der ersten Stufe beträgt 160 bis 250°C, die in der zweiten Stufe 250 bis 420°C, wobei die Temperaturen der einzelnen Stufen bevorzugt verschieden sind. Der Partialdruck des zur Hydrierung verwendeten Wasserstoffs beträgt 1 bis 50 bar, wobei der Druckbereich von 5 bis 20 bar bevorzugt wird.

Die Hydrierung erfolgt an Katalysatoren, wie sie dem Fachmann für die Hydrierung von ungesättigte Verbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen an sich bekannt sind (z.B. Pyrolysebenzinhydrierung, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, VCH, Bd. A3, S. 489, und Benzoldruckraffination, Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, VCH, Bd. 8, S. 389). Es kommen insbesondere Katalysatoren mit den katalytisch aktiven Metallen Nickel, Cobalt, Chrom, Molybdän, Wolfram, Palladium und Platin sowie deren Gemischen in Betracht, die auf Träger wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid und Zirkoniumoxid aufgebracht sind. Besonders bevorzugt sind solche handelsüblichen Katalysatoren, die Cobalt und Molybdän oder Nickel und Molybdän als aktive Katalysatoren enthalten, sogenannte Co-Mo- und Ni-Mo-Katalysatoren, wie sie beispielsweise in der DE-A 23 00 038, DE-A 29 03 193 und EP-A 8 424 beschrieben sind.

Die Katalysatoren in beiden Hydrierstufen werden als Festbett angeordnet. Bevorzugt wird ein senkrecht stehender erster Hydrierreaktor von unten nach oben durchströmt, um eventuell im Reaktorzulauf oder auf dem Katalysator auftretende Flüssigkeit nach unten abtropfen zu lassen und im Sumpf des Reaktors entnehmen zu können.

Erfindungsgemäß wird das zu hydrierende Gas auf beide Hydrierstufen aufgeteilt. Ein Teil wird mit dem zu hydrierenden Kondensat in der ersten Stufe hydriert. Dem so erhaltenen Hydrierprodukt wird dann der verbliebene Teil des Gases zugesetzt, bevor das so erhaltene Gemisch der Hydrierung in der zweiten Stufe zugeführt wird. So wird erreicht, daß die freiwerdende Reaktionswärme auf beide Stufen verteilt wird. Eine Regelung der Verteilung der Gasmengen auf die erste und zweite Stufe erfolgt vorteilhaft so, daß die Temperatur des aus der ersten Stufe austretenden Hydrierprodukts gemessen wird. Steigt diese Temperatur an, wird

weniger Gas in die erste Stufe dosiert und umgekehrt. Durch diese Verfahrensweise läßt sich auch bei schwankenden Konzentrationen an Einzelkomponenten im zu hydrierenden Gemisch eine relativ konstante Reaktionstemperatur am Katalysator gewährleisten.

Die Menge des der ersten Stufe zugesetzten Gases richtet sich nach der bei der Hydrierung des Gases freiwerdenden Wärmemenge, die von seiner Zusammensetzung abhängt, sowie von der Reaktionstemperatur im ersten Reaktor. Sie kann vom Fachmann leicht durch entsprechende Vorversuche bestimmt werden.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Kreisgasfahrweise betrieben, d.h. es wird Gas in den Hydrierstufen im Kreis gefahren, dem jeweils nur die dem frisch zugeführten Gas und Kondensat entsprechende Menge Hydrierprodukt entnommen wird. Das nach der zweiten Stufe anfallende Produkt kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise destillativ, aufgearbeitet werden. Bevorzugt ist eine Entspannung des Gemisches in einer Kolonne und anschließende Fraktionierung.

Die Verfahrensprodukte sind vielfältig verwendbar, beispielsweise als Rohgas für einen Steamcracker oder als Benzin. Es ist weiterhin möglich, das Hydrierprodukt in einer Aromatanlage zur Gewinnung von Reinaromaten weiterzuverarbeiten.

Im folgenden werden zwei besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Gemäß Figur 1 wird Kondensat 1 mit einem Teil des zu hydrierenden Gases 2 und dem Kreisgas 3 sowie Wasserstoff 4 einem Verdampfer 5 zugeführt. Aus dem Sumpf des Verdampfers werden gegebenenfalls schwersiedende Anteile in Form von Schlamm abgezogen. Die über Kopf gehenden Dämpfe werden gegen den Austrittsstrom 6 aus dem zweiten Hydrierreaktor erhitzt und dem ersten Hydrierreaktor 7 zugeführt, der von unten nach oben durchströmt wird. Gegebenenfalls anfallende Flüssigkeit kann aus dem Sumpf entfernt werden. Dem Hydrierprodukt wird der verbliebene Teil des zu hydrierenden Gases 2 zugemischt und dem zweiten Hydrierreaktor 8 zugeführt. Vorher wird der Einsatzstrom 9 gegen den Austrittsstrom 6 aus dem zweiten Hydrierreaktor erhitzt, gegebenenfalls wird ein weiterer Erhitzer zwischengeschaltet. Das hydrierte Produkt wird gekühlt und gegebenenfalls gewaschen, z.B. mit Wasser oder mit Natronlauge 10 zur Abtrennung von Chlorwasserstoff. In einem Abscheider 11 wird das hydrierte Kondensat sowie gegebenenfalls Waschwasser über eine Leitung 12 abgezogen. Die Gasphase wird teilweise über eine Leitung 13 ausgeschleust, um eine Aufpegelung von unerwünschten Bestandteilen im Kreisgas zu vermeiden. Der verbleibende Teil wird mit Wasserstoff 4 gemischt und über einen Verdichter 14 in das Verfahren zurückgeführt.

Figur 2 zeigt das beschriebene Verfahren mit einem optimierten Wärmeverbund. Hier ist vor dem Verdampfer 5 ein Vorverdampfer 15 angebracht. Die Vorverdampfung geschieht im Gegenstrom zum

Reaktoraustrittsstrom 6 nach Vorheizen des Vorverdampfeintrittsstrom. Auch der direkt dem Verdampfer 5 zugeleitete Strom wird gegen den Austrittsstrom des Vorverdampfers 16 vorgewärmt. Durch diese Maßnahmen können deutliche Einsparungen bei der Heizleistung des Verdampfers erzielt werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Gase und Kondensate, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffe enthalten, von ungesättigten Verbindungen befreit, so daß bei der Weiterverarbeitung der Verfahrensprodukte keine unerwünschten Polymerisationsprodukte auftreten. Die besondere Aufteilung des Gasstromes auf beide Hydrierstufen sorgt für eine gleichmäßige Temperatur am Katalysator, was zu längeren Katalysatorstandzeiten führt. Durch die Vermeidung von zu starken Temperaturerhöhungen am Katalysator kann das Verfahren adiabatisch betrieben werden, d.h. es entfallen die Kosten für entsprechende Bauteile zur Wärmeabfuhr aus dem Reaktor. Weiterhin wurde festgestellt, daß das Verfahren chlorhaltige Kohlenwasserstoffe dehalogeniert, wie sie vor allem in Einsatzstoffen aus der Depolymerisation von Kunststoffabfällen vorhanden sind. Dabei gebildeter Chlorwasserstoff kann leicht in einer Wäsche vom Verfahrensprodukt abgetrennt werden.

5

10

15

20

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung eines Gases und eines Kondensats, die jeweils im wesentlichen gesättigte und ungesättigte sowie im Falle des Kondensats weiterhin aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bis 50 bar das Kondensat sowie einen Teil des Gases in einer ersten Stufe bei 160 bis 250°C katalytisch hydriert, dem Hydrierprodukt den verbliebenen Teil des Gases zusetzt und das so erhaltene Gemisch in einer zweiten Stufe bei 250 bis 420°C katalytisch hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Stufe in einem senkrecht stehenden Reaktor ausführt, der vom zu hydrierenden Gas und Kondensat von unten nach oben durchströmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Kreisgasfahrweise arbeitet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Stufe, der zweiten Stufe oder in beiden Stufen Katalysatoren verwendet, die Cobalt und Molybdän oder Nickel und Molybdän als katalytisch aktive Bestandteile enthalten.

30

35

40

45

50

55

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gas und ein Kondensat verwendet, die bei der thermischen Depolymerisation von Kunststoffabfällen anfallen.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kondensat mit einer Bromaufnahme von 20 bis 60 g/100 g nach der DIN 51 774 verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kondensat mit einem Styrolgehalt von 1 bis 4 Gew.-% verwendet.

FIG.1

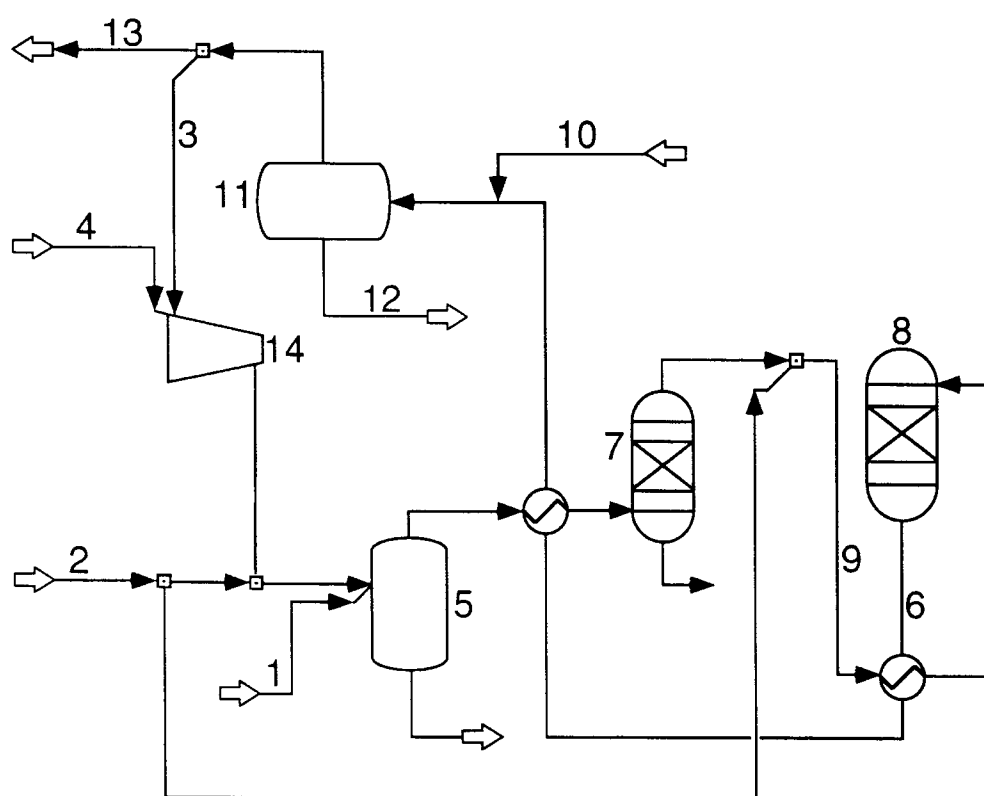
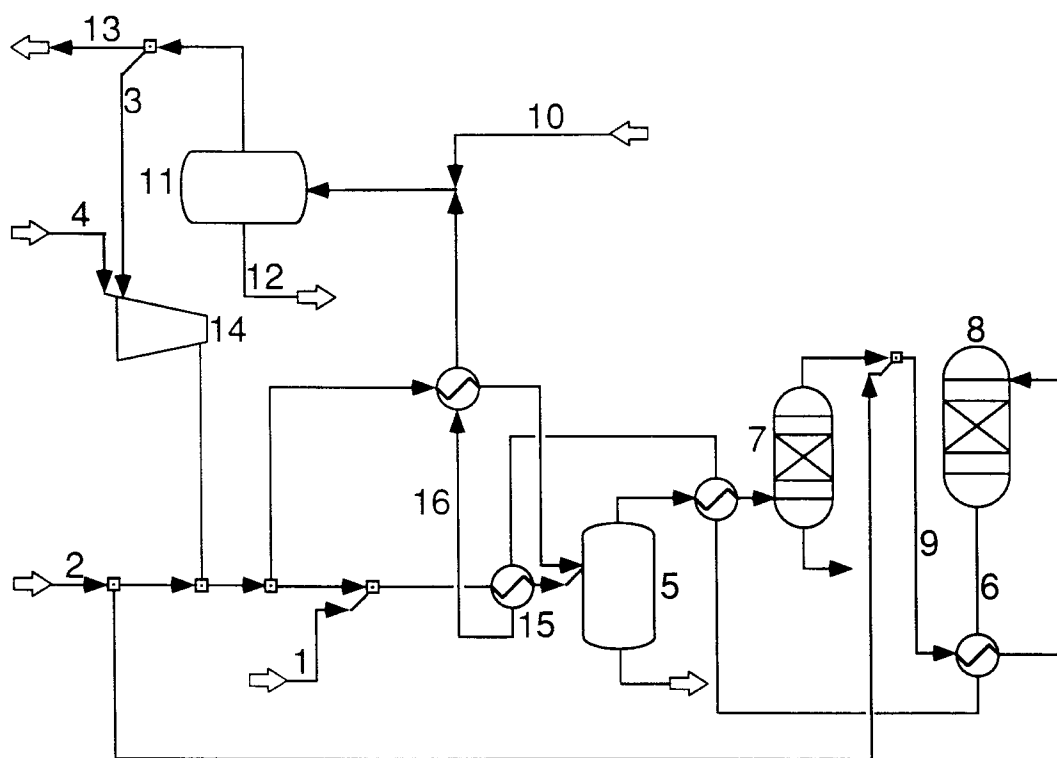


FIG.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 1496

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	DE-A-43 11 034 (VEBA OEL AG) * Anspruch 1 * * Spalte 5, Zeile 22 - Zeile 41 * ---	1,4,5	C10G1/10 C10G1/00
A	US-A-4 145 276 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * Ansprüche 1,5 * ---	1,4,6	
A	EP-A-0 621 332 (VEBA OEL AG) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29.Mai 1996	
		Prüfer De Herdt, O	
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 : nichtschriftliche 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)