



European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 953 626 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

03.11.1999 Patentblatt 1999/44

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 65/08**

(21) Anmeldenummer: 98107643.3

(22) Anmeldetag: 27.04.1998

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

Anmelder:

FE Forschungs & Entwicklung GmbH

22297 Hamburg (DE)

(72) Erfinder: **Voss, Hermann**

22297 Hamburg (DE)

(74) Vertreter:

Glawe, Delfs, Moll & Partner

Patentanwälte

Postfach 26 01 62

80058 München (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines benzolarmen, hochoktanigen Kohlenwasserstoffgemischs

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines benzolarmen, hochoktanigen Kohlenwasserstoffgemischs, mit den Schritten:

a) Bereitstellen einer vorwiegend C₅ und C₆ enthaltenden Kohlenwasserstofffraktion (A) mit einem Benzolgehalt von bis zu 50%, einem Wassergehalt von max. 100 ppm und einem Schwefelgehalt von max. 50 ppm,

b) Versetzen der Fraktion mit einem wasserstofffreien Gas (B) in einer solchen Menge, daß sich am Ausgang der Hydrierstufe (R1) (Schritt d) ein Wasserstoffpartialdruck von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 5 bis 25 bar, weiter vorzugsweise 10 bis 15 bar, weiter vorzugsweise etwa 12 bar einstellt.

c) Erwärmen des Gemischs auf eine Temperatur von 120°C bis 280°C, vorzugsweise 150°C bis 260°C, weiter vorzugsweise 160°C bis 200°C, wobei das erwärmte Gemisch ausschließlich eine Gasphase aufweist,

d) Durchleiten des Gemischs durch eine Hydrierstufe (R1).

e) Einstellen einer Temperatur von 200°C bis 330°C, vorzugsweise 230°C bis 290°C, des Effluents (C) der Hydrierstufe (R1),

f) Durchleiten dieses temperierten Effluents durch eine Isomerisierungsstufe (R2).

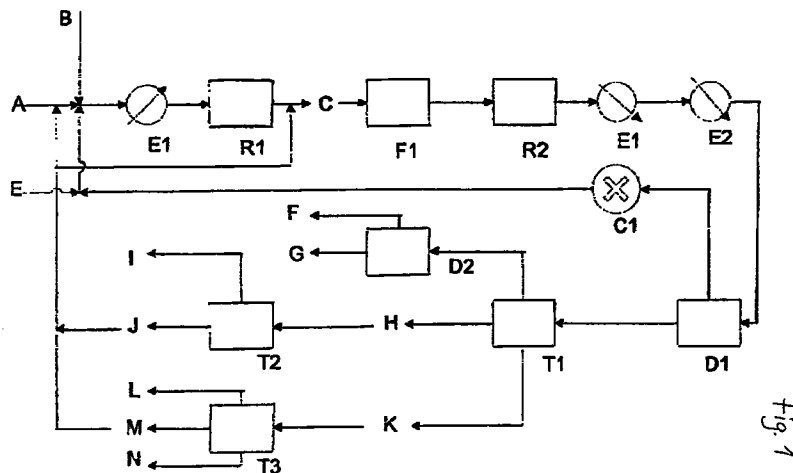


fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines benzolarmen, hochoktanigen Kohlenwasserstoffgemischs.

5 [0002] An Vergaserkraftstoffe für Otto-Motoren werden hohe Qualitätsanforderungen gestellt. Von besonderer Bedeutung ist die Erzielung einer ausreichenden Oktanzahl. Durch einfache Destillation erhaltene Benzinfraktionen des Rohöls (straight run-Destillation) weisen in der Regel keine ausreichende Oktanzahl auf. Verschiedene Konversionsverfahren zur Erhöhung der Oktanzahl sind daher im Stand der Technik bekannt. Dem Fachmann seit langem geläufig ist das Reformieren. Durch Zyklisierung und Isomerisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen und
10 durch Dehydrieren von Naphthenen wird ein aromaten- und isoparaffinreiches Kohlenwasserstoffgemisch gewonnen. Die Oktanzahlträger in diesem Gemisch sind in erster Linie die Aromaten Benzol, Toluol und Xylole.

[0003] In diesem Reformat ist Benzol als ein Bestandteil mit besonders hoher Oktanzahl zu bis etwa 8% enthalten. Da Benzol karzinogen ist, ist sein Maximalgehalt im Vergaserkraftstoff in Europa gegenwärtig auf 5% begrenzt, zukünftig ist eine Reduzierung des Grenzwerts auf 1% vorgesehen.

15 [0004] Um diesen Grenzwert einzuhalten, ist es erforderlich, Benzol durch destillative und/oder extraktive Behandlung aus dem Reformat zu entfernen. Dies geht einher mit einer Senkung der Oktanzahl im Reformat und einem Mengenverlust an Vergaserkraftstoff. Wird Benzol aus dem Reformat durch Destillation abgetrennt, enthält diese abgetrennte Fraktion neben aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen Benzol in einem Anteil von üblicherweise etwa 20 bis maximal etwa 50%.

20 [0005] Will man dieses benzolreiche KW-Gemisch in Vergaserkraftstoffen einsetzen, muß vorher Benzol in unschädliche und keinen besonderen Grenzwerten unterliegende KW-Bestandteile umgewandelt werden. Bekannt ist das Hydrieren zu Cyclohexan (dieser Bestandteil weist eine niedrige Oktanzahl auf) und das anschließende Umwandeln zu Isoparaffinen mit verhältnismäßig hoher Oktanzahl.

[0006] Ein solches Verfahren ist aus EP-A-0 504 510 bekannt. Die Isomerisierung erfolgt dabei unter Zuhilfenahme eines chlorierten platinhaltigen Katalysators. Durch Wasserspuren und sauerstoffhaltige Verbindungen wird auf der Katalysatoroberfläche eingelagertes Chlor in Salzsäure überführt und aus dem Reaktor ausgetragen. Eine ständige Nachdosierung von organischen Chlorverbindungen ist daher erforderlich. Der Wasserstoffanteil im Effluent der Isomerisierungsstufe enthält Salzsäure und kann ohne weitere aufwendige Reinigungsmaßnahmen nicht als Hydriergas in die Benzolhydrierstufe rückgeführt werden.

30 [0007] EP-A-0 552 070 offenbart ein Verfahren, bei dem zunächst eine Benzolhydrierung durchgeführt wird und anschließend das Effluent der Hydrierstufe zusammen mit einem aromatenarmen C₅-bis C₆-Destillationsschnitt der Isomerisierungsstufe zugeführt wird. Die gewählten Verfahrensbedingungen (insbesondere die sehr unterschiedlichen Drucke und Temperaturen in Hydrier- und Isomerisierungsstufe) gestatten keinen gemeinsamen Gaskreislauf, bei dem der wasserstoffreiche Gasanteil des Effluents der Isomerisierungsstufe unmittelbar in den Eingang der Hydrierstufe rückgeführt wird.

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, das eine gegenüber dem Stand der Technik vereinfachte und kostengünstigste Prozeßführung erlaubt und eine hohe Ausbeute an Isoparaffinen aufweist.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Schritte auf:

- 40 a) Bereitstellen einer vorwiegend C₅ und C₆ enthaltenden Kohlenwasserstofffraktion (A) mit einem Benzolgehalt von bis zu 50%, einem Wassergehalt von max. 100 ppm und einem Schwefelgehalt von max. 50 ppm,
- 45 b) Versetzen der Fraktion mit einem wasserstoffreichen Gas (B) in einer solchen Menge, daß sich am Ausgang der Hydrierstufe (R1) (Schritt d)) ein Wasserstoffpartialdruck von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 5 bis 25 bar, weiter vorzugsweise 10 bis 15 bar, weiter vorzugsweise etwa 12 bar einstellt,
- c) Erwärmen des Gemischs auf eine Temperatur von 120°C bis 280°C, vorzugsweise 150°C bis 260°C, weiter vorzugsweise 160°C bis 200°C, wobei das erwärmte Gemisch ausschließlich eine Gasphase aufweist,
- 50 d) Durchleiten des Gemischs durch eine Hydrierstufe (R1),
- e) Einstellen einer Temperatur von 200°C bis 330°C, vorzugsweise 230°C bis 290°C, des Effluents (C) der Hydrierstufe (R1),
- 55 f) Durchleiten dieses temperierten Effluents durch eine Isomerisierungsstufe (R2).

[0010] Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendete Begriffe erläutert. Bei den Hydrier- bzw. Isome-

risierungsstufen handelt es sich um Reaktoren, die mit geeigneten Katalysatoren versehen sind, um die Hydrierung von Benzol (vorzugsweise zu Cyclohexan und Methylcyclopentan) bzw. die Isomerisierung von n-Paraffinen zu Isoparaffinen zu katalysieren.

[0011] Das der Hydrierstufe zugeführte erwärmte Gemisch (Feedgemisch) weist erfindungsgemäß ausschließlich eine Gasphase auf. Dies bedeutet, daß Flüssiganteile in dem Feedgemisch praktisch vollständig verdampft sind, so daß bei der Beschickung des Katalysatorbetts in der Hydrierstufe es nicht zu ungleichmäßiger Verteilung des Benzols auf den Katalysator kommen kann. Trägt man nämlich in die Hydrierstufe, wie im Stand der Technik gemäß EP-A-0 552 070, ein Zweiphasengemisch ein, kann es durch die Flüssigphase zu sogenannten "hot-spots" auf dem Katalysatorbett und infolge davon zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. Erfindungsgemäß wird dagegen sichergestellt, daß die Hydrierstufe ausschließlich mit einer Gasphase beschickt wird. Die Erfindung erlaubt die Hydrierung von KW-Gemischen mit wesentlich höheren Benzolanteilen als im Stand der Technik. Die erfindungsgemäße Parameterkombination macht die exotherme Benzolhydrierung selbst bei hohen Benzolkonzentrationen sicher beherrschbar. Demgegenüber dürfen im Feed der Hydrierstufe im Stand der Technik maximal 4 bis 5% Benzol enthalten sein, um lokale Überhitzung des Katalysators und daraus resultierende Nebenreaktionen und Schäden zu vermeiden.

[0012] Die Benzolkonzentration im Feed der Hydrierstufe beträgt bevorzugt mindestens 5%, weiter vorzugsweise mindestens 10%, weiter vorzugsweise mindestens 15%, weiter vorzugsweise mindestens 20%, weiter vorzugsweise mindestens 30%.

[0013] Durch die erfindungsgemäße Kombination der Merkmale des im Anspruch 1 genannten Wasserstoffpartialdrucks am Ausgang der Hydrierstufe, der genannten Temperaturbereiche und der Einleitung des Feedgemischs ausschließlich als Gasphase ergeben sich insbesondere zwei Vorteile.

[0014] Zum einen ermöglicht es die Erfindung, ein Feedgemisch mit einem Wassergehalt von bis zu 100 ppm und einem Schwefelgehalt von bis zu 50 ppm einzusetzen. Der Verzicht auf einen chlorhaltigen Katalysator erlaubt vergleichsweise hohe Wassergehalte, ferner vermeidet oder verringert die erfindungsgemäße Merkmalskombination eine Katalysatorvergiftung selbst bei verhältnismäßig hohen Schwefelgehalten. Weist das Feedgemisch Schwefelgehalte über 10 ppm auf, wird ein platindotierter Katalysator in der Hydrierstufe bevorzugt.

[0015] Zum anderen ist es gemäß dem Verfahren der Erfindung möglich, aus dem Effluent der Isomerisierungsstufe den wasserstoffreichen Gasanteil (bspw. destillativ) abzutrennen und unmittelbar zum Eingang der Hydrierstufe zurückzuführen. Dies ist insbesondere dann ohne besonderen Aufwand möglich, wenn die Isomerisierungsstufe, wie später noch beschrieben, zwischen Ein- und Ausgang lediglich eine geringe Druckdifferenz aufweist.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die spezifische Katalysatorbelastung in der Hydrierstufe 1 bis 7 v/v h. Dies bedeutet, daß pro Stunde und pro m³ Katalysator 1 bis 7 m³ Kohlenwasserstoffgemisch (Volumen berechnet für den Flüssigzustand) die Hydrierstufe durchströmen. Diese Maßzahl wird auch als LHSV (liquid hourly space velocity) bezeichnet.

[0017] Die spezifische Katalysatorbelastung in der Isomerisierungsstufe beträgt vorzugsweise 0,3 bis 2,5 v/v h.

[0018] Bei hohem Schwefelgehalt des Feedgemischs wird in der Hydrierstufe bevorzugt eine platindotierte Katalysatorträgermasse verwendet. Bei etwas niedrigerem Schwefelgehalt (bis etwa 10 ppm) findet bevorzugt eine nickeldotierte Katalysatorträgermasse Verwendung. Ein solcher Katalysator kann als Tablette oder Extrudat geformt sein und weist bevorzugt etwa 50 bis 80 Gew.-% Nickel auf einem sauren siliciumoxidhaltigen Trägermaterial auf. Bevorzugt beträgt die spezifische metallische Nickeloberfläche des Katalysators mindestens 20 m²/g, das Porenvolumen mindestens 0,2 cm³/g, die Dichte liegt bevorzugt zwischen 1.000 und 1.500 kg/m³.

[0019] Als Hydrierstufe findet bevorzugt ein Röhren- oder Plattenreaktor Verwendung, der geformte Katalysator (Pillen oder Extrudat) ist in den Röhren oder dünn-schichtig zwischen den Platten angeordnet. Die bei der exothermen Hydrierreaktion freiwerdende Wärme kann durch die Wandungen der Röhren bzw. Platten abgeleitet werden, besonders bevorzugt werden die Röhren bzw. Wände zu diesem Zweck von einem Wärmetauschermedium durchflossen, mit dessen Hilfe eine geregelte Wärmeabfuhr zur Aufrechterhaltung einer gewünschten Temperatur in der Hydrierstufe erfolgen kann. Als Wärmetauschermedium kann ein Wärmetauscheröl Verwendung finden. Alternativ kann das in die Hydrierstufe einzusetzende Feedgemisch bzw. dessen Kohlenwasserstoffanteil verwendet und auf diese Weise vorgewärmt werden. Auch KW-Ströme für eine nachgeschaltete Destillation können so vorgewärmt werden.

[0020] Die geregelte Wärmeabfuhr erlaubt durch Einstellung der Reaktionstemperatur eine Beeinflussung des Restgehalts an Benzol des Effluents der Hydrierstufe und vermeidet lokale unerwünschte Temperaturspitzen, die Crackreaktionen begünstigen und unter Umständen zur Verklumpung des Katalysators führen können. Bei Bedarf können nahezu isotherme Reaktionsbedingungen im gesamten Reaktorbett der Hydrierstufe geschaffen werden. Die gezielte Temperatureinstellung ermöglicht ferner ein weitgehendes Spalten naphthenischer Ringe, so daß am Eingang der nachfolgenden Isomerisierungsstufe ein höherer Anteil von n-Paraffinen zur Verfügung steht.

[0021] Das Effluent der Hydrierstufe kann unmittelbar der Isomerisierungsstufe zugeleitet werden. Bei Bedarf erfolgt über einen zwischengeschalteten Wärmetauscher eine Vorwärmung auf die am Eingang der Isomerisierungsstufe gewünschte Temperatur. Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, die Isomerisierungsstufe außer mit dem Effluent der Hydrierstufe zusätzlich mit einem weiteren benzolarmen KW-Gemisch zu speisen bspw. einem durch Destillation erhal-

tenen Mineralölschnitt, der reich an n-Paraffinen ist, in erster Linie C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe enthält und deswegen ebenfalls einer Oktanzahl steigernden Isomerisierung unterzogen werden kann.

[0022] In der Isomerisierungsstufe wird bevorzugt eine platindotierte Katalysatorträgermasse verwendet. Es handelt sich bevorzugt um eine geformte Trägermasse (bspw. Pillen oder Extrudat), die bevorzugt vom Mordenittyp ist. Das Si/Al-Atomverhältnis im Mordenit beträgt bevorzugt 10 zu 60. Der Träger kann mit 0,2 bis 0,5, bevorzugt etwa 0,3 Gew.-% Platin dotiert sein.

[0023] Bevorzugt wird für die Isomerisierungsstufe ein Radialstromreaktor verwendet. Ein solcher Reaktortyp eignet sich nur für einphasige Reaktionsgemische und ermöglicht das Durchströmen des Katalysatorsbetts mit geringem Druckverlust. Das Feedgemisch durchströmt das ringförmig um das Zentralrohr angeordnete Katalysatorbett radial von außen zur Mitte hin und wird durch ein Zentralrohr aus dem Reaktor abgeleitet.

[0024] Angemerkt sei, daß Prozentangaben immer Volumenprozent sind, soweit nicht anders angegeben.

[0025] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung beschrieben. Darin zeigen:

Fig. 1 schematisch eine Anlage, wie sie zur Durchführung des Verfahrens gemäß Beispiel 1 verwendet wird.

Beispiel 1

[0026] Aus dem Effluent einer katalytischen Reformierungsanlage wird eine benzolhaltige Fraktion A mit einem Siedebereich von 70 bis 90°C abgetrennt. Diese Fraktion A wird mit einem wasserstoffreichen Purgegas B einer Reformierungsanlage in einem molaren Mischverhältnis von 0,8 versetzt. Das Gemisch wird auf einen Druck von 28 bar (g) eingestellt und in dem Wärmetauscher E1 (siehe Fig. 1) auf 180°C erwärmt. Das Gemisch geht dabei vollständig in die Gasphase über. Es wird der Hydrierstufe R1 zugeführt.

[0027] Die Hydrierstufe R1 weist einen Reaktor auf, der wie ein Rohrbündelwärmetauscher aufgebaut ist. Als Katalysator wird ein extrudierter Aluminiumoxidträger verwendet, der mit 0,3 Gew.-% Platin dotiert ist. Er wird in den Rohren angeordnet. Das Feedgemisch durchströmt diese Rohre in einer Menge, daß der Katalysator einer Belastung von 5 v/v h ausgesetzt wird. Im Mantelraum des Reaktors befindet sich ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der die bei der Hydrierungsreaktion freiwerdende Reaktionswärme abführt.

[0028] Das der Hydrierstufe R1 zugeführte Feedgemisch durchströmt den Reaktor von oben nach unten. Benzol und Wasserstoff reagieren miteinander zu Cyclohexan. Die bei dieser exothermen Reaktion entstehende Wärme wird soweit abgeführt, daß sich vom Eingang zum Ausgang des Reaktors ein von 180°C auf 205°C ansteigendes Temperaturprofil ergibt. Das benzolarme Reaktionsgemisch C verläßt somit die Hydrierstufe R1 mit einer Temperatur von 205°C.

[0029] Das Gemisch C wird anschließend im Vorheizer F1 auf 255°C erwärmt und der Isomerisierungsstufe R2 zugeführt.

[0030] Die Isomerisierungsstufe R2 weist einen Radialstromreaktor auf. Das Katalysatorbett ist ringförmig um ein Zentralrohr herum angeordnet. Das Gemisch C wird so eingespeist, daß es das Katalysatorbett radial von außen zum Zentralrohr hin durchströmen kann. Das Reaktionsgemisch wird durch das Zentralrohr aus dem Reaktor abgeleitet. Die Ausbildung als Radialstromreaktor bewirkt einen geringen Druckabfall über diesen Reaktor.

[0031] Als Katalysator in der Isomerisierungsstufe wird ein Extrudat aus Mordenit (Si/Al-Atomverhältnis 10:60) verwendet, das mit einem Aluminiumbinder mechanisch stabilisiert und mit 0,4 Gew.-% Platin dotiert ist. Dieser saure Katalysator bewirkt eine schnelle Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen n- und Isoparaffinen. Zusätzlich bewirkt er eine teilweise Umsetzung von im Reaktionsgemisch vorhandenen Cyclohexan in Methylcyclopentan, das eine höhere Oktanzahl als Cyclohexan aufweist. Da das der Isomerisierungsstufe zugeführte Einsatzprodukt C benzolarm ist, findet in der Isomerisierungsstufe keine nennenswerten durch exotherme Reaktionen bewirkte Erwärmung statt, so daß unerwünschte Nebenreaktionen weitestgehend vermieden werden.

[0032] Das aus der Isomerisierungsstufe R2 austretende Reaktionsgemisch wird im Wärmetauscher E1 gekühlt und teilkondensiert. Im Wasserkühler E2 erfolgt eine weitere Abkühlung auf 35°C. Das zweiphasige abgekühlte Gemisch wird in den Abscheidebehälter D1 geleitet. Die wasserstoffreiche Gasphase wird bei einem Druck von 26 bar (g) aus dem Abscheidebehälter D1 mit Hilfe des Kompressors C1 abgesaugt und zusammen mit bei E zugeführtem frischen Wasserstoff wieder als Einsatzprodukt der Hydrierstufe R1 zugeleitet. Es wird so der einen wesentlichen Vorteil der Erfindung bildende geschlossene Gaskreislauf über beide Reaktionsstufen (Hydrierung und Isomerisierung) hinweg gebildet.

[0033] Die sich im Abscheidebehälter D1 sammelnde Flüssigphase wird in der Stabilisierungskolonnen D1 von gelösten Gasen befreit und destillativ in drei Fraktionen zerlegt. Das teilkondensierte und auf 35°C gekühlte Kopfprodukt D2 wird in eine Kopfproduktvorlage geleitet. Es enthält in der Gasphase F vorwiegend Wasserstoff, Methan und Ethan, in der Flüssigkeitsphase G vorwiegend Propan und Butan. Der Stabilisierungskolonnen T1 (auch Debutanizer genannt) wird ein Seitenstrom H entnommen, der vorwiegend C₅-Kohlenwasserstoffe enthält. Dieser Strom H wird dem Deisopentanizer D2 zugeführt, der die C₅-Fraktion in ein isopentanreiches Kopfprodukt I und ein n-pentanreiches Sumpfpro-

dukt J splittet. Das Kopfprodukt I kann unmittelbar einem Vergaserkraftstoff zugesetzt werden, das Sumpfprodukt J kann zu dem Eingang entweder der Hydrierstufe R1 oder direkt der Isomerisierungsstufe R2 rückgeführt werden.

[0034] Das Sumpfprodukt K des Debutanizers D1 ist eine C₆-kohlenwasserstoffreiche Fraktion, die im Deisohexanizer D3 in drei Fraktionen zerlegt wird. Das Kopfprodukt L des Deisohexanizers T3 ist eine isoparaffinreiche C₆-Fraktion (verwendbar als Bestandteil von Vergaserkraftstoff). Der Seitenabzug M besteht vorwiegend aus n-Hexan, das in die Hydrier- oder Isomerisierungsstufe rückgeführt wird. Das Sumpfprodukt N enthält vorwiegend Methylcyclopentan und Cyclohexan.

[0035] Die Produktzusammensetzung des benzolreichen Feeds A, des wasserstoffreichen Gasgemischs B, des Effluents C der Hydrierstufe und des Effluents D der Isomerisierungsstufe sind aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich. Für die Produkte A, C und D ist in der letzten Zeile der Tabelle zusätzlich die Motoroktanzahl (MON) angegeben.

Tabelle 1

Komponente	Feed Hydrierstufe A	H ₂ -reiches Gasgemisch B	Feed Isomerisierungsstufe C	Effluent Isomerisierungsstufe D
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
H ₂	0	74,2	0	0
C ₁	0	13,2	0	0
C ₂	0	7,4	0	0
C ₃	0	3,2	0	0
i-C ₄	0	2,0	0	0,7
n-C ₄	0,1	0	0,3	0,9
i-C ₅	1,5	0	2,9	12,4
n-C ₅	15,3	0	14,2	6,4
CC ₅	3,3	0	3,7	4,4
n-C ₆	20,4	0	18,9	8,7
2-MP	12,1	0	11,8	10,4
3-MP	8,4	0	9,1	9,9
2,2-DMB	2,2	0	3,2	7,5
2,3-DMB	8,5	0	7,8	11,4
CH	1,4	0	21,0	6,2
MCP	4,1	0	5,8	20,4
C ₆ H ₆	20,3	0	0,2	0
C ₇₊	2,4	0	1,9	0,7
MON	68,2	---	67,6	80,3

Beispiel 2

[0036] Dieses Beispiel nimmt nicht auf die Fig. 1 Bezug. Obwohl teilweise gleiche Bezugszeichen verwendet werden, handelt es sich nicht notwendigerweise um gleiche Bauteile bzw. Produkte wie in Beispiel 1.

[0037] Ein benzolreicher Kohlenwasserstoffstrom A und ein benzolarmer Kohlenwasserstoffstrom B enthalten beide vorwiegend C₅-bis C₆-Kohlenwasserstoffe. Sie sollen zur Oktanzahlsteigerung der Isomerisierungsreaktion unterzogen werden.

[0038] Der Strom A wird mit einem wasserstoffreichen Gas C gemischt, so daß sich ein Verhältnis von 500 bis 1.000 Nm³ Wasserstoff pro 1 m³ flüssigem Kohlenwasserstoff einstellt. Das Gemisch wird auf einen Druck von 29 bar (g) eingestellt und auf eine Temperatur zwischen 150 und 280°C erwärmt, bis es vollständig in die Gasphase übergegangen ist. Dieses Gemisch wird der Hydrierstufe zugeführt.

[0039] Die Hydrierstufe weist einen Reaktor auf, der wie in Beispiel 1 geschildert aufgebaut ist. Es wird ein tabletten-

förmiges Katalysatormaterial verwendet, das auf einem sauren siliciumdioxidhaltigen Trägermaterial 50 bis 80 Gew.-% Nickel enthält. Der Katalysator weist eine spezifische metallische Nickeloberfläche von mindestens 20 m²/g, ein Porenvolumen von mindestens 0,2 cm³/g und eine Dichte von 1.000 bis 1.500 kg/m³ auf. Der Feedstrom wird so eingestellt, daß die spezifische Katalysatorbelastung 3 bis 7 v/v h beträgt.

5 **[0040]** In der Hydrierstufe wird Benzol mit Wasserstoff zu Cyclohexan und Methylcyclohexan umgesetzt. Die bei der exothermen Reaktion freiwerdende Wärme wird durch die Rohrwandung in den von einer Wärmetauscherflüssigkeit durchströmtem Mantelraum des Reaktors abgeleitet. Als Wärmetauscherflüssigkeit wird bei diesem Beispiel das Sumpfprodukt des nachfolgend noch geschilderten Deisobutanizers T1 verwendet, das auf diese Weise aufgewärmt wird. Die Wärmeabfuhr wird so geregelt, daß mindestens 95%, vorzugsweise mindestens 99% des im Feedgemisch enthaltenen Benzols zu Cyclohexan bzw. Methylcyclopentan umgesetzt wird.

10 **[0041]** Der Effluentstrom D der Hydrierstufe wird mit dem benzolarmen Kohlenwasserstoffstrom B vermischt, dieser Kohlenwasserstoffstrom B enthält vorwiegend aliphatische und cyclische Paraffine. Das hergestellte Gemisch wird auf einen Druck von 27,3 bar (g) eingestellt und auf eine Temperatur von 230 bis 330°C erwärmt, so daß etwaige Flüssiganteile vollständig verdampft sind und ein einphasiges Gasgemisch entstanden ist.

15 **[0042]** Dieses Gemisch wird der Isomerisierungsstufe zugeführt. Sie ist aufgebaut wie in Beispiel 1 geschildert und enthält einen Katalysator des Mordenittyps, der mit 0,2 bis 0,5 Gew.-% Platin dotiert ist. In der Isomerisierungsstufe herrschen im wesentlichen adiabatische Reaktionsbedingungen.

20 **[0043]** Die in der Isomerisierungsstufe stattfindenden Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen abhängig von Temperatur und Druck Verhältnisse von Isopentan zu n-Pentan von 2:1, Isohexan zu n-Hexan von 4:1 und Cyclohexan zu Methylcyclopentan von 1:3 erreicht werden können. Im Einsatzgemisch vorhandene C₇-Kohlenwasserstoffe werden weitgehend zu C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

25 **[0044]** Das Effluent F der Isomerisierungsstufe wird teilkondensiert, wobei eine Gasphase G und eine Flüssigphase H anfallen. Die wasserstoffreiche Gasphase G wird nach Druckerhöhung und Mischung mit wasserstoffreichem Frischgas wieder als wasserstoffreiches Gas C dem benzolreichen Kohlenwasserstoffstrom A vor der Hydrierstufe zuge-mischt.

[0045] Die Flüssigphase H wird in einem Destillationssystem aus drei Kolonnen (Debutanizer T1, Deisopentanizer T2 und Deisohexanizer T3) in folgende Fraktionen zerlegt:

30 I: Wasserstoff und vorwiegend C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffe
 J: Flüssiggas (vorwiegend C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe)
 K: Isopentan, n-Pentan
 M: Isohexan, vorwiegend bestehend aus 2,2-DMB (Dimethylbutan) und 2,3-DMB
 N: Hexanfraktion, vorwiegend bestehend aus n-Hexan, 2-MP (Methylpentan) und 3-MP
 O: Cyclohexanfraktion, vorwiegend bestehend aus M-CC₅ (Methylcyclopentan) und CC₆ (Cyclohexan)

35 **[0046]** Die Zusammensetzung der verschiedenen beschriebenen Produkte ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Der Debutanizer T1 wird vorzugsweise bei 16 bis 22 bar (g), der Deisopentanizer T2 bei 6 bis 12 bar (g) und der Deisohexanizer vorzugsweise bei 2 bis 5 bar (g) betrieben.

Tabelle 2

Komponente	A mol%	B mol%	C mol%	E mol%	F mol%	H mol%	K mol%	M mol%	O mol%
45 H ₂	0,0	0,0	65,9	50,3	29,5	23,7	0,0	0,0	0,0
C ₁	0,0	0,0	27,6	24,8	14,9	16,6	0,0	0,0	0,0
C ₂	0,0	0,0	2,8	2,5	1,3	2,2	0,0	0,0	0,0
C ₃	0,0	0,0	0,4	0,3	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0
50 i-C ₄	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
n-C ₄	0,1	0,0	3,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
i-C ₅	4,2	1,9	0,0	2,0	1,3	14,0	89,8	2,7	0,0
n-C ₅	6,1	38,0	0,0	1,5	16,7	6,9	10,0	4,4	0,0
55 CC ₅	2,1	3,1	0,0	0,6	2,9	0,5	0,0	1,8	0,0
n-C ₆	23,5	19,1	0,0	4,2	10,0	3,9	0,0	0,0	5,8

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Komponente	A mol%	B mol%	C mol%	E mol%	F mol%	H mol%	K mol%	M mol%	O mol%
2-MP	17,5	24,1	0,0	3,7	11,6	7,8	0,0	31,1	0,2
3-MP	13,9	0,0	0,0	2,8	2,1	4,7	0,0	5,1	0,5
2,2-DMB	1,3	0,0	0,0	0,3	0,3	6,0	0,0	32,4	0,0
2,3-DMB	5,4	0,0	0,0	1,1	1,7	4,4	0,0	22,5	0,1
CH	2,3	11,2	0,0	3,6	5,9	1,8	0,0	0,0	39,5
MCP	4,9	0,4	0,0	1,0	0,1	6,4	0,0	0,0	52,3
C ₆ H ₆	16,3	2,2	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	1,1
C ₇₊	2,4	0,0	0,0	1,2	0,5	0,3	0,0	0,0	0,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines benzolarmen, hochoktanigen Kohlenwasserstoffgemischs, mit den Schritten:

a) Bereitstellen einer vorwiegend C₅ und C₆ enthaltenden Kohlenwasserstofffraktion (A) mit einem Benzolgehalt von bis zu 50%, einem Wassergehalt von max. 100 ppm und einem Schwefelgehalt von max. 50 ppm,

b) Versetzen der Fraktion mit einem wasserstoffreichen Gas (B) in einer solchen Menge, daß sich am Ausgang der Hydrierstufe (R1) (Schritt d)) ein Wasserstoffpartialdruck von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 5 bis 25 bar, weiter vorzugsweise 10 bis 15 bar, weiter vorzugsweise etwa 12 bar einstellt,

c) Erwärmen des Gemischs auf eine Temperatur von 120°C bis 280°C, vorzugsweise 150°C bis 260°C, weiter vorzugsweise 160°C bis 200°C, wobei das erwärmte Gemisch ausschließlich eine Gasphase aufweist,

d) Durchleiten des Gemischs durch eine Hydrierstufe (R1),

e) Einstellen einer Temperatur von 200°C bis 330°C, vorzugsweise 230°C bis 290°C, des Effluents (C) der Hydrierstufe (R1),

f) Durchleiten dieses temperierten Effluents durch eine Isomerisierungsstufe (R2).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt a) bereitgestellte Kohlenwasserstofffraktion einen Benzolgehalt von mindestens 5%, vorzugsweise mindestens 10%, weiter vorzugsweise mindestens 15%, weiter vorzugsweise mindestens 20%, weiter vorzugsweise mindestens 30% aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Effluent der Isomerisierungsstufe (R2) ein wasserstoffreicher Gasanteil abgetrennt und zum Eingang der Hydrierstufe rückgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Katalysatorbelastung in der Hydrierstufe 1 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5 v/v h beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Katalysatorbelastung in der Isomerisierungsstufe 0,3 bis 2,5 v/v h beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Hydrierstufe eine nickeldotierte Katalysatorträgermasse verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Isomerisierungsstufe eine platin-dotierte Katalysatorträgermasse verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorträgermasse Mordenit enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Si/Al Atomverhältnis im Mordenit 10/60 beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Isomerisierungsstufe ein Radi-
alstromreaktor verwendet wird.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Hydrierstufe
an von Wärmetauschermedium durchflossenen Wänden angeordnet ist.

5

10

15

20

25

30

35

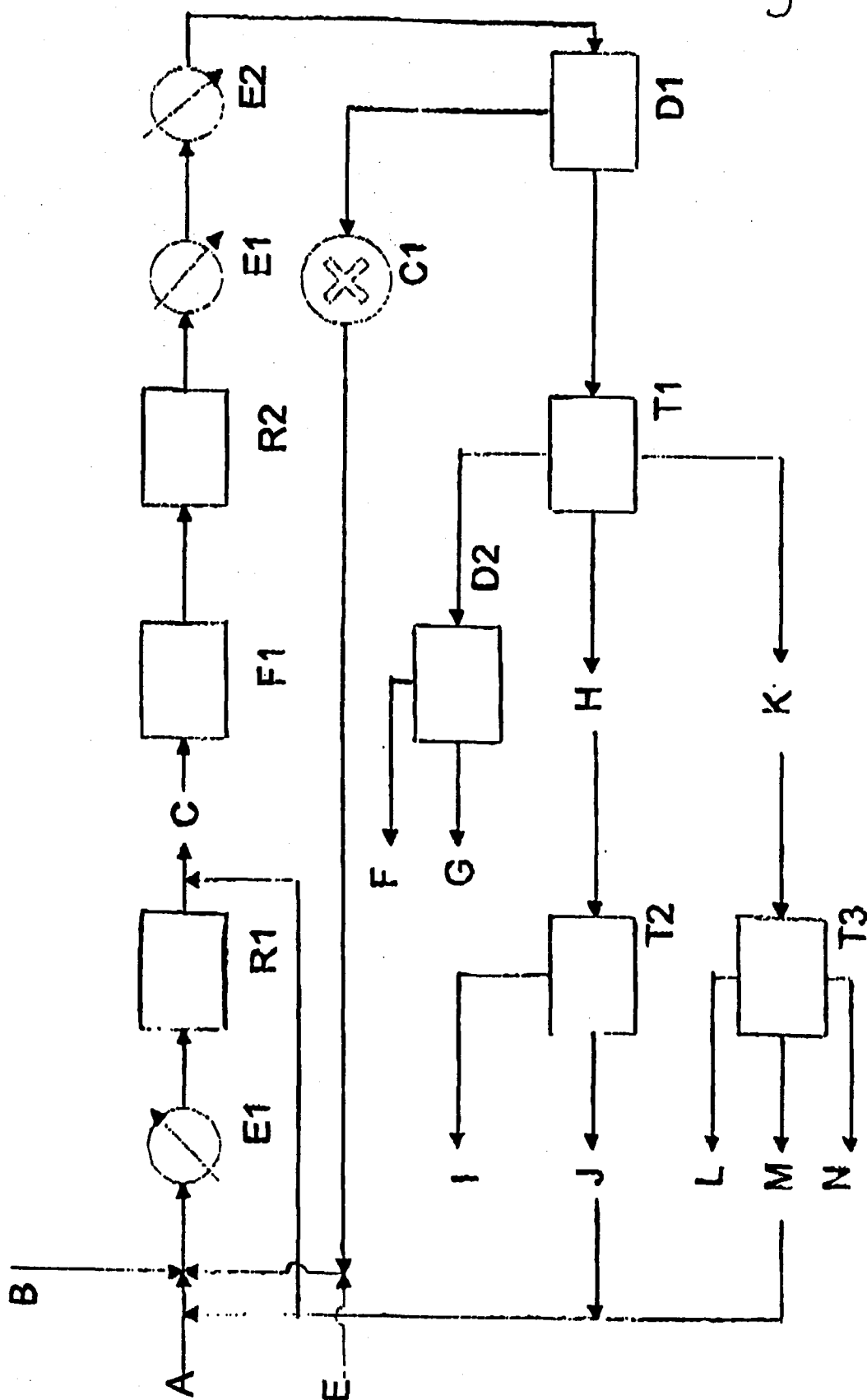
40

45

50

55

Fig. 1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 7643

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 3 791 960 A (DAVIES O ET AL) 12. Februar 1974 * Ansprüche 1,6,12 * * Spalte 5, Zeile 13 - Zeile 23 * ---	1-5,7	C10G65/08
X	EP 0 661 370 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 5. Juli 1995 * Ansprüche 1,6,9,10 * * Seite 3, Zeile 43 - Zeile 51 * * Seite 4, Zeile 14 - Zeile 25 * ---	1,2,4-7	
X	EP 0 504 510 A (UOP INC) 23. September 1992 * Ansprüche 1,2,6,7 * * Seite 4, Zeile 26 - Zeile 32 * * Seite 5, Zeile 3 - Zeile 7 * * Seite 7, Zeile 6 - Zeile 36 * * Seite 8, Zeile 3 - Zeile 7 * * Abbildung 1 * ---	1-5,7	
X	EP 0 552 070 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 21. Juli 1993 * Ansprüche 1,3-8 * * Tabellen I,II * ---	1,2,4-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
X	EP 0 552 072 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 21. Juli 1993 * Ansprüche 1-6 * * Tabelle 1 * ---	1,2,4-9	C10G
A	FR 954 644 A (STANDARD OIL DEVELOPMENT) 4. Januar 1950 * Ansprüche 1-3 * * Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 29 * * Tabelle 1 * -----	1,2,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. Oktober 1998	Prüfer De Herdt, 0
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 7643

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-10-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3791960 A	12-02-1974	AT 317398 B	26-08-1974
		BE 782322 A	19-10-1972
		CA 975384 A	30-09-1975
		CH 582114 A	30-11-1976
		CS 177824 B	31-08-1977
		DE 2218666 A	09-11-1972
		DK 142150 B	08-09-1980
		FR 2133611 A	01-12-1972
		GB 1347144 A	20-02-1974
		IE 36230 B	15-09-1976
		NL 7205243 A	23-10-1972
		SE 390962 B	31-01-1977
		ZA 7201997 A	28-11-1973
		AU 467809 B	11-12-1975
		AU 4088972 A	11-10-1973
EP 0661370 A	05-07-1995	FR 2714388 A	30-06-1995
		CA 2139286 A	30-06-1995
		CN 1111672 A	15-11-1995
		JP 7216366 A	15-08-1995
		US 5578196 A	26-11-1996
EP 0504510 A	23-09-1992	US 5003118 A	26-03-1991
		CA 2038824 A	22-09-1992
EP 0552070 A	21-07-1993	FR 2686094 A	16-07-1993
		FR 2694565 A	11-02-1994
		CA 2087385 A	16-07-1993
		RU 2091440 C	27-09-1997
EP 0552072 A	21-07-1993	FR 2686096 A	16-07-1993
		CA 2087229 A	14-07-1993
FR 954644 A	04-01-1950	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82