

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 285 903 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.02.2003 Patentblatt 2003/09

(51) Int Cl.7: **C07C 4/06, C10G 45/54**

(21) Anmeldenummer: **02018081.6**

(22) Anmeldetag: **13.08.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.08.2001 DE 10139726**

(71) Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:

- **Fritz, Helmut
81373 München (DE)**
- **Wenning, Ulrike, Dr.
82049 Pullach (DE)**
- **Bölt, Heinz
82515 Wolfratshausen (DE)**

(74) Vertreter: **Kasseckert, Rainer
Linde Aktiengesellschaft,
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Paraffinen aus zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Paraffinen aus Mineralölfraktionen und/oder Fraktionen aus thermischen oder katalytischen Konversionsanlagen. Solche Fraktionen enthalten zyklische Kohlenwasserstoffe, insbesondere zyklische Alkane, Alkene, zyklische Alkene und/oder Aromaten. Zur Um-

setzung der zyklischen Kohlenwasserstoffe in Paraffine wird ein Zeolith-Katalysator eingesetzt. Um eine gleichbleibend hohe Konversionsrate zu erreichen, wird vorgeschlagen, die Umsetzung unter isothermen Bedingungen in einem gekühlten Reaktor durchzuführen.

EP 1 285 903 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Paraffinen aus zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstoffen wie Mineralölfraktionen und/oder Fraktionen aus thermischen oder katalytischen Konversionsanlagen enthaltend Alkane, Alkene, zyklische Alkane und/oder Aromaten durch Umsetzen mit einem Zeolith-Katalysator.

[0002] Aus Umweltschutzgründen wird eine Verringerung des Aromatengehalts in Kraftstoffen angestrebt. Daher müssen in Zukunft aromatenreiche Fraktionen, die bisher den Kraftstoffen zur Erhöhung der Oktanzahlen zugesetzt wurden, einer neuen Verwendung zugeführt werden. Dies trifft auch für das bei der Erzeugung von Ethylen und Propylen in Olefinanlagen anfallende aromatenreiche Pyrolyse-Schwerbenzin zu. In der DE 199 49 211 A1 wird hierzu vorgeschlagen, solche Fraktionen mittels eines Zeolith-Katalysators zu n-Alkanen, insbesondere Ethan, Propan und n-Butan, umzusetzen. Diese Stoffe können schließlich wieder dem Einsatz der Olefinanlage zugemischt werden.

[0003] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, dass auf wirtschaftliche Weise hohe Ausbeuten erzielt werden können.

[0004] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Umsetzung unter isothermen Bedingungen in einem gekühlten Reaktor durchgeführt wird.

[0005] Durch Einhaltung von isothermen Bedingungen wird der Tatsache Rechnung getragen, dass der Temperaturunterschied zwischen einer für ausreichende katalytische Aktivität erforderlichen Minimaltemperatur (z. B. 340°C) und einer zur Gewährleistung einer wirtschaftlichen Selektivität zulässigen Maximaltemperatur (410°C) in Relation zu einer adiabat Temperaturerhöhung von z. B. 325°C sehr gering ist. Unter isothermen Bedingungen ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass die Temperaturerhöhung in der geschlossenen katalytischen Zone auf Werte begrenzt wird, die erheblich unter der entsprechenden adiabat Temperaturerhöhung und deutlich innerhalb des genannten Betriebsfensters liegen, d. h. z. B. auf 40°C geregelt werden.

[0006] Bei der isothermen katalytischen Umwandlung, d.h. bei Reaktionen wie Ringöffnen und -Cracken, anfallende Wärme wird auf hohem Temperaturniveau abgeführt und kann einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden. Im Gegensatz dazu wäre bei einer adiabatischen Umsetzung und Kühlung durch Flüssigkeitseinspritzung der Reaktionsprodukte keine sinnvolle Abwärmenutzung möglich. Darüber hinaus bietet die isotherme Verfahrensweise regelungstechnische und ökonomische Vorteile. Eine nachfolgende Trennung der Reaktionsprodukte wird erheblich erleichtert. Durch die erfindungsgemäße Temperaturkontrolle wird eine Optimierung der Selektivität ermöglicht.

[0007] Zweckmäßigerweise wird die Umsetzung der Einsatzstoffe in von außen gekühlten Rohren des Reaktors durchgeführt. Hierzu werden die Einsatzstoffe durch die Rohre hindurchgeleitet, während der Rohrmantel mittels eines Wärmeträgers gekühlt wird. Als Wärmeträger eignen sich insbesondere Schmelzen und Wärmeträgeröle.

[0008] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung der Einsatzstoffe in einem Reaktor mit gewickelten Rohren durchgeführt. Ein solcher Reaktor ist beispielsweise in der DE 34 12 482 A1 beschrieben.

[0009] Vorteilhafterweise werden die zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstoffe in einer Vorbehandlungsstufe zu einem Einsatzstrom hydriert, der überwiegend Naphthene und bis zu 40 Vol.% Aromaten enthält. Zur Hydrierung wird zweckmäßigerweise ein Nickel-Katalysator eingesetzt. Aus verfahrenstechnischen Gründen kann es von Vorteil sein, den Aromatenanteil im Einsatzstrom auf unter 5 Vol.%, vorzugsweise höchstens 2 Vol.%, zu senken.

[0010] Gemäß einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens ist dem gekühlten Reaktor ein adiabatisches Katalysatorbett mit einem Hydrierkatalysator unmittelbar vorgeschaltet, wobei durch Hydrierung von Kohlenwasserstoffen anfallende Reaktionsabwärme zur weiteren Vorheizung der Einsatzstoffe für die anschließende isotherme Reaktion eingesetzt wird. Auf diese Weise kann die Verwendung von Fremdenergie zur Aufheizung der Einsatzstoffe auf die für die Isothermreaktion notwendige Reaktionstemperatur minimiert werden, und es kann auf einen Ofen verzichtet werden.

[0011] Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden:

[0012] Es zeigen

Figur 1 ein Fließschema der Vorbehandlungsstufe

Figur 2 ein Fließschema der isothermen katalytischen Umsetzung

Figur 3 ein Fließschema der Nachbearbeitungsstufe.

Figur 4 eine Auflistung der Produktbestandteile

[0013] Die in Figur 1 dargestellte Vorbehandlungsstufe dient zur Hydrierung der die zyklischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstoffe. Ein Strom aus C5+ Kohlenwasserstoffen aus einer Olefinanlage wird einer selektiven Hydrierung und Entschwefelung sowie Fraktionierung 1 zugeführt. Das erhaltene Pyrolyse-Schwerbenzin mit überwiegend C7+ Kohlenwasserstoffen weist einen Aromatengehalt von typischerweise 60 bis 90 Vol.%, im vorliegenden Beispiel 87 Vol.% auf. Mittels einer Pumpe 2 wird das Pyrolyse-Schwerbenzin auf einen Druck von ca. 30 bar verdichtet und auf zwei Teil-

ströme 3 und 4 aufgeteilt. Der Teilstrom 4 wird über einen Wärmetauscher 5 angewärmt und mit einer Temperatur von 80 bis 120 °C einer Hydrierstufe 6 mit drei Katalysatorbetten, die einen Nickel-Katalysator enthalten, aufgegeben. Der andere Teilstrom 3 wird auf die Hydrierstufe 6 verteilt. In der Hydrierstufe 6 werden die Aromaten zu Napthenen hydriert. Das erhaltene Produkt, das bis zu 40 Vol.% Aromaten enthalten kann, im vorliegenden Beispiel aber kleiner 0,5 Vol.% Aromaten aufweist, wird bei einer Temperatur von 120 bis 160 °C mittels Leitung 7 abgezogen, in den Wärmetauschern 5 und 8 abgekühlt, wobei der Wärmetauscher 8 mit Kühlwasser betrieben wird, und schließlich einer Gasflüssigkeits-trennung 9 zugeführt. Flüssiges Produkt wird teilweise über Leitung 10 zurückgeführt und dient zur Verdünnung des Einsatzstoffes für die Hydrierstufe 6. Anfallendes Wasserstoffgas wird dem in einer Druckwechseladsorptionsanlage (PSA) 11 produzierten Wasserstoff zugemischt. Der die Naphthene enthaltende Produktstrom in Leitung 12 wird der in Figur 2 dargestellten isothermen Reaktionsstufe zugeleitet.

[0014] Wie in Figur 2 gezeigt, wird der die Naphthene enthaltende Produktstrom mittels einer Pumpe 13 auf ca. 25 bis 70 bar, bevorzugt 50 bis 60 bar, im vorliegenden Beispiel auf ca. 60 bar verdichtet, mittels Wärmetauscher 14 und 15 vorgewärmt und einer Heizstufe 16 zugeführt. Die auf ca. 380 °C aufgeheizten Einsatzstoffe werden in den Isothermreaktor 17 eingeleitet. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist der Isothermreaktor 17 als Geradrohr-Reaktor ausgeführt. Die im Reaktor 17 angeordneten Rohre werden mit einem Wärmeträgeröl von außen gekühlt, welches in der Leitung 18 zirkuliert. Die im Reaktor 17 anfallende Reaktionswärme wird mittels des Wärmeträgeröls an einen externen Dampferzeuger 19 abgeführt. Der Isothermreaktor 17 enthält einen Zeolith-Katalysator. In dem Reaktor werden die Naphthene unter isothermen Bedingungen bei einer gleichbleibend hohen Konversionsrate zu Paraffinen umgesetzt. Die Reaktionsprodukte werden über Leitung 20 abgeführt und mittels der Wärmetauscher 15 und 14 abgekühlt. Bei einer über dem Taupunkt liegenden Temperatur von 144 °C werden die Reaktionsprodukte an die in Figur 3 dargestellte Nachbearbeitungsstufe übergeben.

[0015] In der in Figur 3 dargestellten Nachbearbeitungsstufe werden die Reaktionsprodukte fraktioniert. Hierzu werden die Reaktionsprodukte über Leitung 21 einem Wäscher 22 zugeführt. Das gasförmige Produkt wird vom Kopf des Wäschers 22 mittels Leitung 23 abgeführt, in einem Wärmetauscher 24 gegen Kühlwasser gekühlt und einer Gas-Flüssigkeitstrennung 25 zugeführt. Das erhaltene gasförmige Produkt wird über Leitung 26 einer weiteren Gas-Flüssigkeitstrennstufe 27 zugeführt. Das in dieser Trennstufe anfallende gasförmige Produkt wird bei einer Temperatur von ca. 15 °C über einen Trockner 28 zu einem Plattenwärmetauscher 29 geleitet. In einer weiteren Gas-Flüssigkeitstrennstufe 30 wird gasförmiger Wasserstoff abgetrennt

und mittels Leitung 31 in den Prozess zugeführt. Das in der Trennstufe 30 anfallende flüssige Produkt wird schließlich über Leitung 32 aus der Nachbehandlungsstufe abgeführt und steht als Einsatzstoff mit einem sehr hohen Paraffingehalt für den Steamcracker der Olefinanlage zur Verfügung. Das im Wäscher 22 anfallende Kondensat enthält teilweise Propan, und wird über Leitung 33 einer Propanausstrippung in einer Strippkolonne 34 zugeführt. Dabei anfallende Aromaten werden schließlich mittels einer Rückführleitung 35 zu der in Figur 1 dargestellten Vorbehandlungsstufe zurückgeführt.

[0016] In Figur 4 ist die Produktzusammensetzung des die Anlage verlassenden Produktstromes angegeben, der als Einsatz für den Steamcracker der Olefinanlage verwendet wird (SC-Feedstock).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Paraffinen aus zyklische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstoffen wie Mineralölfractionen und/oder Fraktionen aus thermischen oder katalytischen Konversionsanlagen enthaltend Alkane, Alkene, zyklische Alkane und/oder Aromaten durch Umsetzen mit einem Zeolith-Katalysator, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umsetzung unter isothermen Bedingungen in einem gekühlten Reaktor durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umsetzung in von außen gekühlten Rohren des Reaktors durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umsetzung in einem Reaktor mit gewickelten Rohren durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die zyklischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Einsatzstoffe in einer Vorbehandlungsstufe zu einem Einsatzstrom hydriert werden, der überwiegend Naphthene und bis zu 40 Vol.% Aromaten enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einsatzstrom weniger als 5 % Aromaten enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem gekühlten Reaktor ein adiabates Katalysatorbett mit einem Hydrierkatalysator unmittelbar vorgeschaltet ist, wobei durch Hydrierung von Kohlenwasserstoffen anfallende Reaktionswärme zur Vorheizung der Einsatzstoffe für die anschließende Isothermreaktion eingesetzt wird.

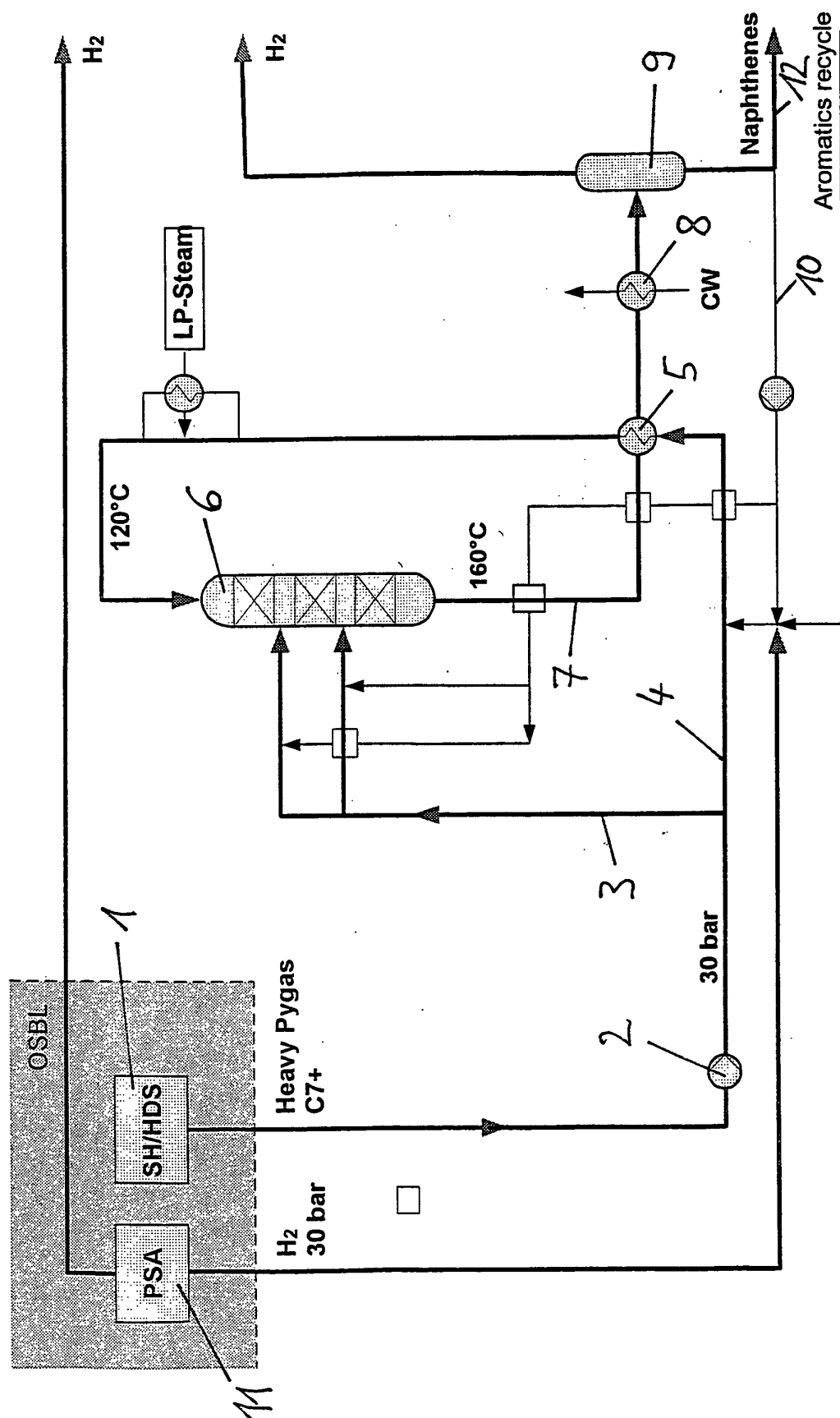


Fig. 1

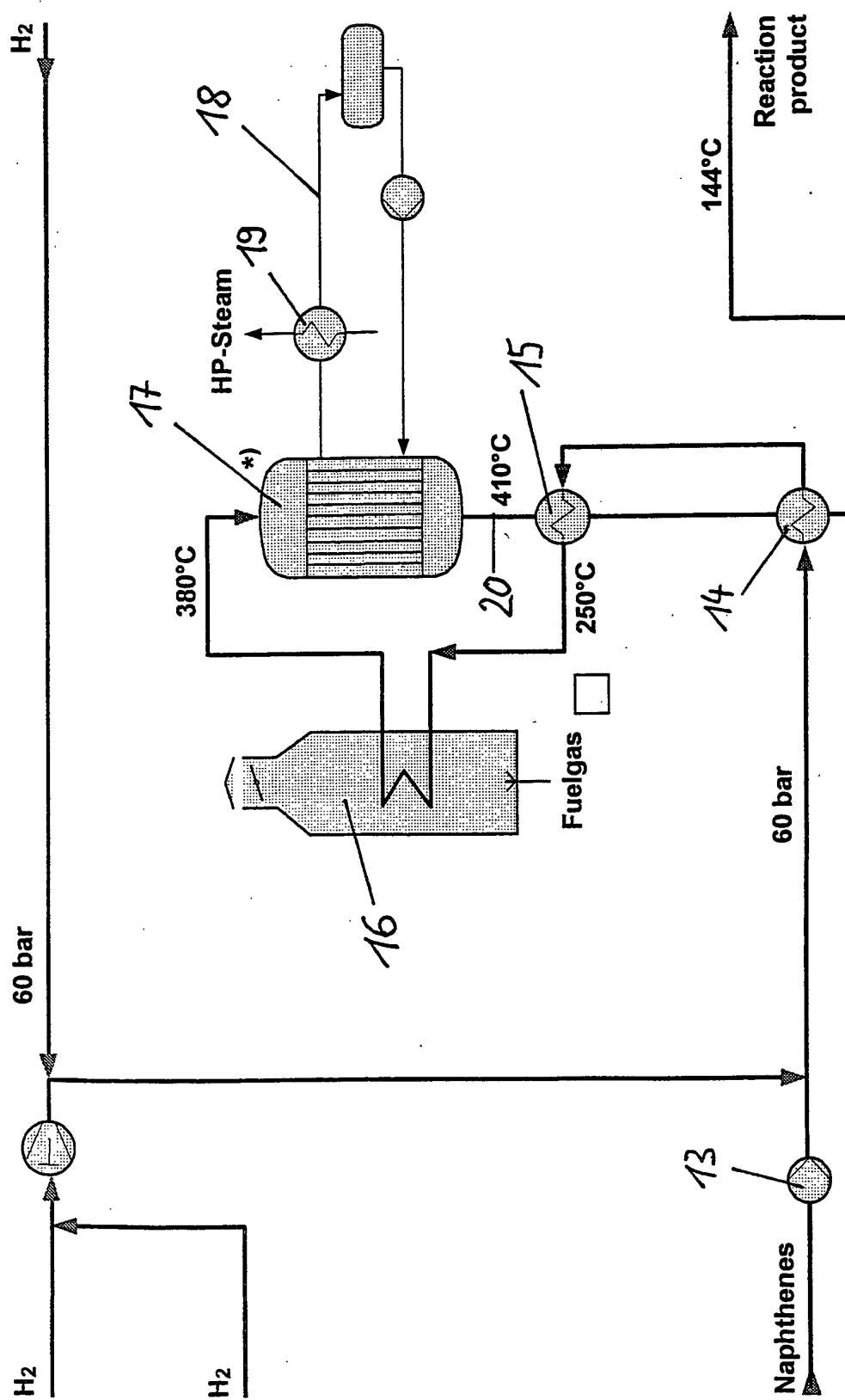


Fig. 2

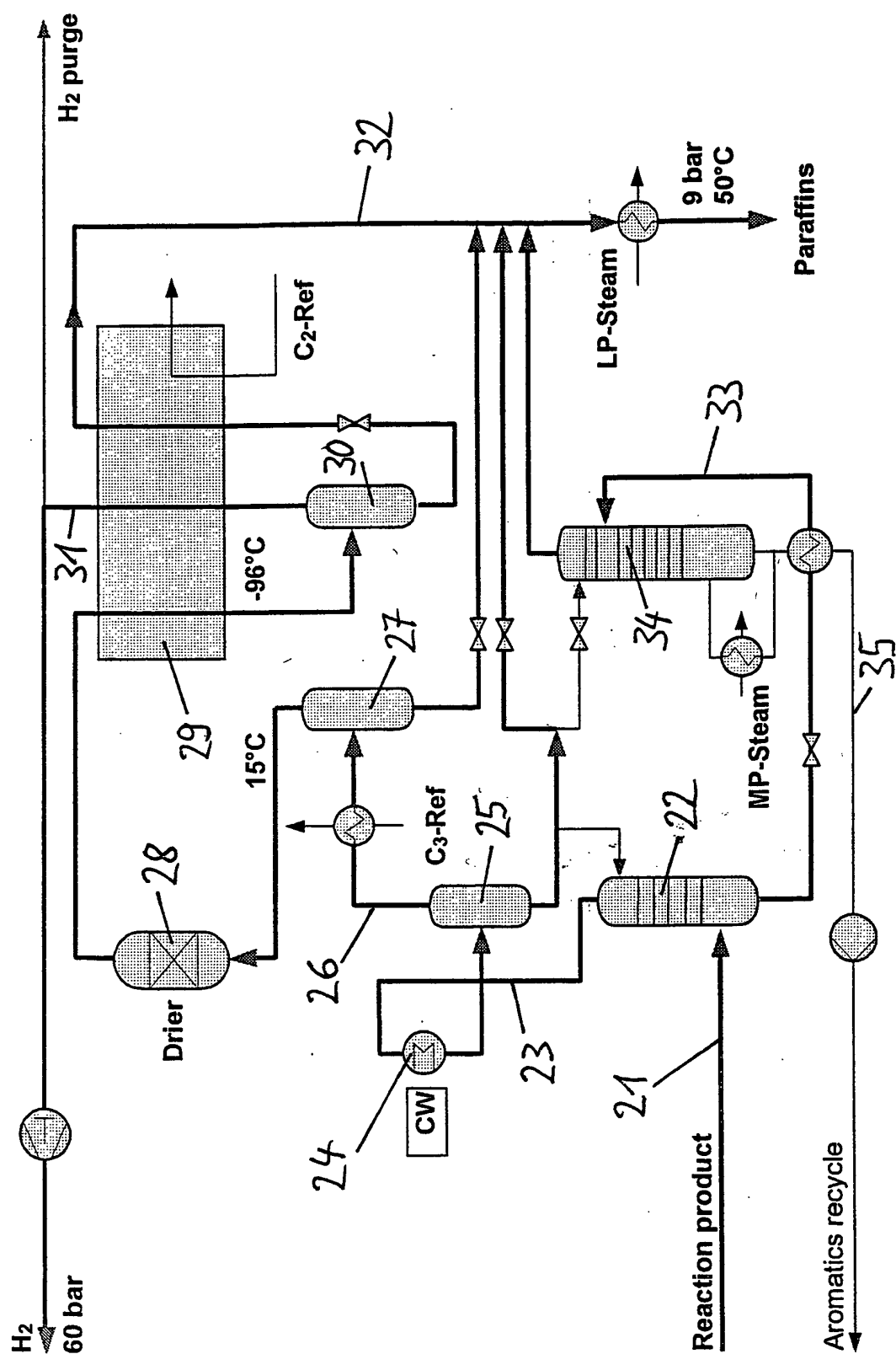


Fig. 3

Comp. (wt%)	SC-Feedstock
H ₂	0,2
CH ₄	1,9
C ₂ H ₆	14,0
C ₃ H ₈	66,0
n - C ₄ H ₁₀	8,1
i - C ₄ H ₁₀	6,0
C ₅ +	3,8

Fig. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 8081

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	WO 93 08145 A (MOBIL OIL CORP) 29. April 1993 (1993-04-29) * Ansprüche 1-20 *	1-6	C07C4/06 C10G45/54
A	WO 01 27223 A (FUDER FRANZ ; LAEGE JUERGEN (DE); TRAA YVONNE (DE); VEB A OEL AG (DE) 19. April 2001 (2001-04-19) * Ansprüche 1-18 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C C10G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 26. November 2002	Prüfer Kleidernigg, 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 : michtsohriftliche 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 03/02 (P04C03)

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

EP 02 01 8081

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.

26-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9308145 A	29-04-1993	AU 665965 B2	25-01-1996
		AU 2889392 A	21-05-1993
		CA 2119356 A1	26-04-1993
		DE 69218616 D1	30-04-1997
		DE 69218616 T2	03-07-1997
		EP 0609360 A1	10-08-1994
		JP 7500854 T	26-01-1995
		JP 3299538 B2	08-07-2002
		US 5382730 A	17-01-1995
		WO 9308145 A1	29-04-1993
WO 0127223 A	19-04-2001	DE 19949211 A1	31-05-2001
		AU 7524900 A	23-04-2001
		BR 0014737 A	18-06-2002
		WO 0127223 A1	19-04-2001
		EP 1228168 A1	07-08-2002
		TR 200200955 T2	23-09-2002

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