



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 26 430 T2** 2006.01.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 949 315 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 26 430.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 400 738.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C10G 45/44** (2006.01)
C10G 49/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9804351 06.04.1998 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, GB, GR, IT, NL

(73) Patentinhaber:

**Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison,
Hauts-de-Seine, FR**

(72) Erfinder:

**Ambrosino, Jean-Louis, 69360 Ternay, FR;
Didillon, Blaise, 92500 Rueil Malmaison, FR;
Marache, Pierre, 92500 Rueil Malmaison, FR;
Viltard, Jean-Charles, 38200 Vienne, FR; Witte,
Gerald, 78220 Viroflay, FR**

(74) Vertreter:

Vonnemann, Kloiber & Kollegen, 80796 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen durch Behandlung in einer mit einer Reaktionszone verbundenen Destillationsanlage und Anwendung für die Hydrogenierung von Benzol**

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 Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Das Verfahren gemäß der Erfindung ordnet eine Destillationszone einer Kohlenwasserstoffumwandlungszone zu, die wenigstens teilweise außerhalb der Destillationszone ist. So ermöglicht es das Verfahren, selektiv Kohlenwasserstoffe getrennt von einer Kohlenwasserstoffbeschickung dank der Destillationszone umzuwandeln.

[0002] Spezieller ist das Verfahren gemäß der Erfindung auf die selektive Verminderung des Gehaltes an leichten ungesättigten Verbindungen (d.h., welche höchstens sechs Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten) anwendbar, umfassend eventuelle Olefine und Benzol, von einer Kohlenwasserstofffraktion, die im Wesentlichen 5 Kohlenstoffatome pro Molekül umfasst, ohne wesentlichen Oktanzahlverlust.

[0003] Unter Berücksichtigung der angetroffenen Schädlichkeit von Benzol und Olefinen, ungesättigten Verbindungen ist es daher die allgemeine Tendenz, den Gehalt dieser Bestandteile in den Benzin zu vermindern.

[0004] Das Benzol hat kanzerogene Eigenschaften und ist folglich zwingend maximal mit jeglicher Möglichkeit, die Umgebungsluft zu verschmutzen, zu begrenzen, insbesondere indem es praktisch von den Autotreibstoffen ausgeschlossen wird. In den Vereinigten Staaten dürfen die reformulierten Treibstoffe nicht mehr als 1 Volumen-% Benzol enthalten, in Europa ist es vorgesehen, fortschreitend zu diesem Wert hin zu tendieren.

[0005] Die Olefine sind bekannt geworden als unter den reaktivsten Kohlenwasserstoffen im Zyklus photochemischer Reaktionen mit den Stickoxiden zu liegen, welche sich in der Atmosphäre bilden und was zur Ozonbildung führt. Eine Erhöhung der Ozonkonzentration in der Luft kann eine Quelle von Atemproblemen sein. Die Verminderung des Olefingehalts der Benzine und insbesondere der leichtesten Olefine, die die größte Tendenz haben, sich bei Treibstoffhandhabungen zu verflüchtigen, ist folglich wünschenswert.

[0006] Der Benzolgehalt eines Benzins ist sehr weitgehend abhängig von dem Reformatbestandteil dieses Benzins. Das Reformat resultiert aus einer katalytischen Naphthabehandlung, vorgesehen, um aromatische Kohlenwasserstoffe zu erzeugen, die hauptsächlich 6 bis 9 Kohlenstoffatome in deren Molekül haben und deren Oktanzahl, die sehr hoch ist, dem Benzin seine Antiklopfeigenschaften verleiht.

[0007] Aus Gründen der oben beschriebenen Schädlichkeit ist es daher notwendig, maximal den Benzolgehalt des Reformats zu vermindern.

[0008] Das Benzol eines Reformats kann zu Cyclohexan hydriert werden. Da es unmöglich ist, selektiv Benzol in einem Kohlenwasserstoffgemisch zu hydrieren, das auch Toluol und Xylole umfasst, ist es daher notwendig, dieses Gemisch vorher derart zu fraktionieren, dass eine Fraktion isoliert wird, die lediglich Benzol enthält und die dann hydriert werden kann.

[0009] Die Patentanmeldung WO 95/15934 beschreibt eine reaktive Destillation, die es zum Ziel hat, selektiv die Olefine zu hydrieren und die acetylenischen C2- bis C5-Verbindungen. Das Destillat kann getrennt von den leichten gewonnen werden. Die katalytische Hydrierzone ist vollständig innerhalb der Destillationskolonne, was keine gute Lösung des Wasserstoffs in der Beschickung ermöglicht und auch nicht, den Druck erhöhen zu können.

[0010] Es ist ein Verfahren beschrieben worden, in welchem die katalytische Hydrierungszone des Benzols innerhalb der Destillationszone liegt, welche das Benzol von den anderen aromatischen Bestandteilen trennt (Benzol Reduction – Kerry Rock und Gary Gildert CDTECH – 1994 Conference on Clean AirAct Implementation and Reformulated Gasoline – Okt. 94), was es ermöglicht, eine Wirtschaftlichkeit der Anlage zu verwirklichen. Es erschien, dass der Beschickungsverlust über das oder die katalytischen Bett(en) gemäß dieses Verfahrens nicht den Erhalt eines innigen Gemisches zwischen der Flüssigphase und den wasserstoffhaltigen Gasstrom ermöglicht. Gemäß diesem Technologietyp, wo die Reaktion und die Destillation gleichzeitig im gleichen physikalischen Raum stattfinden, steigt die Flüssigphase daher entlang jedes katalytischen Bettes der Reaktionszone in rieselnden Strömen ab und daher in Flüssigkeitsportionen. Die Gasfraktion, welche die verdampfte Beschickungsfraktion und wasserstoffhaltigen Gasstrom enthält, steigt über das katalytische Bett in die Gaskolonnen. Durch diese Anordnung ist die Entropie des Systems stark und der Beschickungsverlust über das (oder die) katalytischen Bett(en) ist gering. Folglich ermöglicht es die Arbeitsweise diesem Technologietyp nicht leicht, das Lösen des Wasserstoffs in der Flüssigphase zu fördern, welche die ungesättigte(n) Verbindung(en) umfasst.

[0011] Die Patentanmeldung der Anmelderin EP 0 781 830 A1 beschreibt ein Hydrierungsverfahren des Benzols, in welchem man eine Destillationskolonne, zugeordnet mit einer Reaktionszone, die wenigstens teilweise außerhalb ist, verwendet. Der Abstrom wird am Kolonnenkopf gewonnen und dann kommt er durch einen Kondensator in einem Behälter an, aus dem ein neuer Trennvorgang notwendig ist, um das gewünschte Produkt zu gewinnen. Daher enthält der Kolonnenkopfabstrom die leichten Gase sowie Wasserstoff im Überschuss vermischt mit an Benzol verarmtem Reformat und das flüssige Destillat enthält viel Gas gelöst, was es riskiert, eine zusätzliche Trennstufe zu erzwingen.

[0012] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Perfektionierung der Patentanmeldung EP 0 781 830 A1 der Anmelderin, deren Merkmale als in der vorliegenden Beschreibung eingeschlossen betrachtet werden.

[0013] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung einer Kohlenwasserstoffbeschickung, das eine Destillationszone, die am Kopf ein Dampfdestillat erzeugt und einen Bodenabstrom, mit einer Reaktionszone verbindet, die wenigstens teilweise extern von der Destillationszone ist. Wenigstens eine Umwandlungsreaktion von wenigstens einem Teil wenigstens eines Kohlenwasserstoffs findet in einer Reaktionszone statt, die wenigstens ein katalytisches Bett umfasst, in Gegenwart eines Katalysators und eines Wasserstoff umfassenden Gasstroms. Die Beschickung der Reaktionszone wird auf der Höhe wenigstens eines Entnahmeniveaus entnommen und stellt wenigstens einen Teil der Flüssigkeit dar, die in der Destillationszone fließt und der Abstrom der Reaktionszone wird wenigstens teilweise in die Destillationszone auf der Höhe wenigstens eines Wiedereinführungsniveaus derart wieder eingeführt, dass die Kontinuität der Destillation sichergestellt ist. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass man von der Destillationszone ein flüssiges Destillat auf der Höhe wenigstens eines Abzugsniveaus abzieht, das unterhalb des Abzugsniveaus des Dampfdestillats angeordnet ist.

[0014] Man versteht unter Flüssigdestillat im Sinne der vorliegenden Beschreibung eine Flüssigfraktion, die von der, von der Reaktionszone der Beschickung unterschiedlichen, Destillationszone abgezogen wird.

[0015] Die spezielle Anwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung auf ein Verfahren zur Verminderung des Benzolgehalts einer Kohlenwasserstoffbeschickung ermöglicht es, ausgehend von einem Rohreformat ein an Benzol verarmtes Reformat zu erzeugen oder, wenn notwendig, quasi vollständig von Benzol gereinigtes Reformat, sowie andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die höchstens sechs Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten wie die leichten Olefine, indem direkt ein stabilisiertes Flüssigdestillat ohne signifikanten Ausbeuteverlust gewonnen wird.

[0016] Das Verfahren gemäß der Erfindung ist gekennzeichnet durch die Dissoziierung bzw. Auseinanderlegung des Entnahmeniveaus des Flüssigdestillats mit dem Entnahmeniveau des Gasdestillats, wobei das Flüssigdestillat auf dem Gewinnungsniveau unterhalb des Gewinnungsniveaus des Dampfdestillats entnommen wird. So wird das gewünschte Produkt als stabilisiertes Flüssigdestillat gewonnen, d.h. befreit vom größeren Teil des überschüssigen Wasserstoffs und ggf. leichter Gase. Zusätzlich ermöglicht diese Gewinnung des unterschiedlichen Dampfdestillats es, durch das Gasdestillat die von Wasserstoff verschiedenen anderen Gase zu entfernen, die in dem Gasstrom vorliegen, der den größeren Teil des Wasserstoffs umfasst, der eingeführt wird, um die Umwandlungsreaktion durchzuführen.

[0017] Das Verfahren gemäß der Erfindung in seiner speziellen Anwendung ermöglicht es so zum Beispiel direkt durch Abziehen aus der Destillationszone ein stabilisiertes Flüssigdestillat zu gewinnen, in welchem man wenigstens teilweise die selektive Hydrierung des Benzols durchführt und jeder ungesättigten Verbindung, die höchstens sechs Kohlenstoffatome pro Molekül umfasst und verschieden von Benzol ist, ggf. vorliegend in der Beschickung unter Begrenzung der Hydrierung der C7⁺-Verbindungen (d.h. mit wenigstens sieben Kohlenstoffatomen pro Molekül).

[0018] Das Verfahren gemäß der Erfindung ist zum Beispiel ein Verfahren zur Behandlung einer Beschickung, die zum größeren Teil aus Kohlenwasserstoffen besteht, die wenigstens 5, vorzugsweise zwischen 5 und 9 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen und wenigstens eine ungesättigte Verbindung umfasst, die eventuelle Olefine und Benzol umfasst, derart, dass man die Beschickung in einer Destillationszone behandelt, zugeordnet zu einer Hydrierreaktionszone, die wenigstens teilweise außerhalb ist, umfassend wenigstens ein katalytisches Bett, in welchem man die Hydrierung wenigstens eines Teils der ungesättigten Verbindungen realisiert, die höchstens 6 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen, d.h. bis zu 6 (einschließlich) Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen, und enthalten in der Beschickung, in Gegenwart eines Hydrierkatalysators und eines Gasstromes, der vorzugsweise zum größeren Teil Wasserstoff umfasst, wobei die Beschickung der Reaktions-

zone auf der Höhe eines Entnahmeniveaus entnommen wird und wenigstens einen Teil, vorzugsweise den größeren Teil der Flüssigkeit darstellt, die in der Destillationszone fließt, wobei der Abstrom der Reaktionszone wenigstens teilweise, vorzugsweise zum größeren Teil in die Destillationszone auf der Höhe wenigstens eines Wiedereinführungsniveaus wiedereingeführt wird, derart, dass die Kontinuität der Destillation sichergestellt wird und derart, dass schließlich ein sehr an ungesättigten Verbindungen verarmtes Destillat austritt, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass das Destillat in flüssiger und stabilisierter Form auf wenigstens einem Gewinnungsniveau abgezogen wird, das unterhalb des Gewinnungsniveaus des Dampfdestillates angeordnet ist, welches Wasserstoff und die leichten Gase enthält.

[0019] Das gewonnene Flüssigdestillat ist stabilisiert. Daher zieht man das Flüssigdestillat bei einem Entnahmeniveau unter dem Niveau zur Gewinnung leichter Gase ab, die den überschüssigen Wasserstoff enthalten. Die in einem Kondensator laufenden Gase und dann in einem Rückflussbehälter, von wo wenigstens ein Teil der flüssigen Fraktion in die Destillationszone rezykliert wird und wenigstens ein Teil der Flüssigfraktion kann ggf. gewonnen werden.

[0020] In dem Fall der Hydrierung des Benzols enthält das stabilisierte Flüssigdestillat im Wesentlichen Flüssigverbindungen mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen und direkt als Treibstoffe verwendbar.

[0021] Das Wiedereinführungsniveau der Beschickung, die umgewandelt ist, wenigstens teilweise in der von der Reaktion externen Zone ist im Allgemeinen im Wesentlichen unterhalb oder im Wesentlichen oberhalb oder im Wesentlichen auf gleicher Höhe von wenigstens einem Entnahmeniveau angeordnet, vorzugsweise des Entnahmeniveaus der Beschickung der Destillationszone. Bevorzugt ist das Wiedereinführungsniveau oberhalb des Entnahmeniveaus angeordnet.

[0022] Das Niveau zur Gewinnung des stabilisierten Flüssigdestillats ist im Allgemeinen über oder unter oder im Wesentlichen auf gleicher Höhe von wenigstens einem Niveau zur Wiedereinführung der umgewandelten Beschickung wenigstens teilweise in der Zone außerhalb der Reaktion angeordnet.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Niveau zur Gewinnung des stabilisierten Flüssigdestillats oberhalb von wenigstens einem Entnahmeniveau der Beschickung der Destillationszone angeordnet.

[0024] Die Destillationszone umfasst im Allgemeinen wenigstens eine Kolonne, die mit wenigstens einem Destillationsinterna ausgerüstet ist, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch die Böden, losen Füllkörper und strukturierten Füllkörper so wie es dem Fachmann bekannt ist, derart, dass die Gesamteffizienz wenigstens gleich fünf theoretischen Böden ist. In den dem Fachmann bekannten Fällen, wo der Einsatz einer einzigen Kolonne Probleme bereitet, bevorzugt man daher, die Zone derart aufzuteilen, dass schließlich wenigstens zwei Kolonnen verwendet werden, welche Ende an Ende gesetzt diese Zone realisieren.

[0025] Die Beschickung der Destillationszone wird bei wenigstens einem Niveau zur Einführung eingeführt, gelegen unterhalb des Niveaus zum Abziehen der Flüssigkeit zur Reaktionszone, im Allgemeinen auf einem Niveau von 10 bis 40 theoretischen Böden und vorzugsweise 15 bis 25 theoretischen Böden unterhalb von dem Niveau zum Abziehen der Flüssigkeit zu der Reaktionszone, wobei das Abzugsniveau, welches betrachtet wird, das am weitesten unten ist.

[0026] Die Reaktionszone umfasst im Allgemeinen wenigstens ein katalytisches Bett, vorzugsweise 1 bis 4 katalytische Betten; in dem Fall, wo wenigstens zwei katalytische Betten sich in die Destillationszone einverleibt befinden, sind diese beiden Betten ggf. durch wenigstens ein Destillationsinterna getrennt.

[0027] In der speziellen Anwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung bei der selektiven Destillationszone des Gehaltes an leichten ungesättigten Verbindungen, welche eventuelle Olefine und Benzol von einer Kohlenwasserstofffraktion umfassen, ist die Reaktionszone eine Hydrierungszone. In diesem Fall verwirklicht die Hydrierreaktionszone wenigstens teilweise die Hydrierung des in der Beschickung vorliegenden Benzols, im Allgemeinen derart, dass der Benzolgehalt des stabilisierten Flüssigdestillats maximal gleich einem bestimmten Gehalt ist und die Reaktionszone wenigstens teilweise, vorzugsweise zum größeren Teil, die Hydrierung aller ungesättigten Verbindungen verwirklicht, welche sechs Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen und von Benzol verschieden sind, welche ggf. in der Beschickung vorliegen.

[0028] Die Reaktionszone ist wenigstens teilweise außerhalb der Destillationszone. Im Allgemeinen umfasst das Verfahren gemäß der Erfindung 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Entnahmeniveaus, welche den Teil außerhalb der Zone speisen. Ein Teil des Teils außerhalb der Reaktionszone wird durch ein vorgegebenes Entnah-

meniveau gespeist, wenn der Teil außerhalb der Reaktionszone wenigstens zwei Entnahmeniveaus umfasst, umfasst er im Allgemeinen wenigstens einen Reaktor, vorzugsweise einen einzigen Reaktor.

[0029] Da der Reaktor wenigstens teilweise außerhalb ist, entnimmt man von der Kolonne einen Flüssigdurchsatz gleich, größer oder kleiner als der Flüssigdurchgang der Destillationszone, die unterhalb dem Entnahmeniveau der umzuwandelnden Beschickung angeordnet ist.

[0030] Bei der speziellen Anwendung der Umwandlung von Beschickungen mit vorwiegend erhöhtem Benzolgehalt, zum Beispiel bei einem Gehalt oberhalb von etwa 3 Volumen-% ist der entnommene Flüssigdurchsatz vorzugsweise gleich oder größer dem Flüssigdurchgang der Destillationszone, angeordnet unterhalb des Abzugsniveaus.

[0031] In der speziellen Anwendung der Umwandlung von Beschickungen mit einem vorwiegend geringem Benzolgehalt, zum Beispiel einem Gehalt unterhalb von etwa 3 Volumen-% ist der entnommene Flüssigdurchsatz vorzugsweise gleich oder kleiner dem Flüssigdurchgang der Destillationszone, angeordnet unterhalb dem Abzugsniveau.

[0032] Das Verfahren gemäß der Erfindung ermöglicht es, einen großen Teil der außerhalb der Destillationszone umzuwandelnden Verbindung(en) gegebenenfalls unter Bedingungen von Druck und/oder Temperatur umzuwandeln, welche verschieden von jenen in der Destillationszone verwendeten sind.

[0033] Das Verfahren gemäß der Erfindung ist derart, dass das Fließen der umzuwandelnden Flüssigkeit im Allgemeinen gleichströmend mit dem Fließen der Gasströme ist, welche Wasserstoff umfassen, für jedes katalytische Bett des Teils außerhalb der Reaktionszone.

[0034] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung ist die Reaktionszone vollständig außerhalb der Destillationszone. In dem Fall, wo der Teil außerhalb der Reaktionszone wenigstens zwei katalytische Betten umfasst, wird jedes katalytische Bett durch ein einziges Entnahmeniveau, vorzugsweise zugeordnet einem einzigen Wiedereinführungsniveau, gespeist, wobei das Entnahmeniveau verschieden von dem Entnahmeniveau ist, welches das (die) andere(n) katalytische(n) Bett(en) speist.

[0035] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung wird die umzuwandelnde Beschickung, die von der Destillationszone zur Reaktionszone abgezogen wird, vor ihrem Eintritt in den Reaktor gekühlt. Ebenso kann die umzuwandelnde Beschickung, die den Reaktor verlässt, vor ihrer Wiedereinführung in die Destillationszone gekühlt werden. Diese Abkühlung ermöglicht es, einen zirkulierenden Rückfluss zu erzeugen.

[0036] Im Sinne der vorliegenden Beschreibung bezeichnet man daher durch zirkulierenden Rückfluss eine Zirkulation eine von der Destillationszone auf einem Niveau abgezogene Flüssigkeit und auf einem Niveau oberhalb bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur der Flüssigkeit des Entnahmeniveaus wiedereingeführte Flüssigkeit.

[0037] Im speziellen Fall des Verfahrens zur Verminderung des Benzolgehalts einer Kohlenwasserstofffraktion ist eine der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung derart, dass auf dem Wiedereinführungsniveau der hydrierten Beschickung in der Kolonne oberhalb des Entnahmeniveaus der zu hydrierenden Beschickung in einer Zone angeordnet ist, wo der Benzolgehalt der geringste ist. In noch bevorzugter Weise ist das Niveau zur Wiedereinführung wenigstens zwei theoretische Böden oberhalb des Entnahmeniveaus angeordnet und in noch bevorzugter Weise ist das Niveau zur Wiedereinführung der Beschickung wenigstens vier theoretische Böden oberhalb des Abzugsniveaus der Beschickung angeordnet.

[0038] Die bevorzugte oben beschriebene Ausführung ermöglicht es, stark die notwendige Katalysatormenge zu vermindern. Daher ermöglicht es diese Ausführung, eine Menge abzuziehen, die größer ist als die Flüssigkeit der Destillationszone, um eine größere Menge an Benzol in dem Reaktor umzuwandeln, ohne den Durchlauf der Kolonne außerhalb der Zone zu stören, wo man abzieht, und ohne das Konzentrationsprofil der Kolonne zu stören. Die Wiedereinführung auf einem Niveau, das oberhalb angeordnet ist, ermöglicht es daher, stark die Katalysatormenge zu vermindern, die notwendig ist, um eine Benzolmenge in dem Endabstrom zu erhalten, die so gering ist, sogar geringer als in den Verfahren des Standes der Technik.

[0039] Zusätzlich ermöglicht diese bevorzugte Ausführung der Erfindung im Allgemeinen, die notwendige Wiederverdampfungsstärke für die Kontinuität der Destillation zu vermindern.

[0040] Für die Ausführung der Hydrierung gemäß einer speziellen Anwendung des Verfahrens der Erfindung ist das theoretische Molverhältnis, das notwendig ist für die gewünschte Umwandlung des Benzols, drei. Die vor oder in der Hydrierzone verteilte Wasserstoffmenge ist ggf. im Überschuss im Verhältnis zu dieser Stöchiometrie und dies umso mehr, je mehr man zusätzlich Benzol hydrieren muss, das in der Beschickung vorliegt und wenigstens teilweise jede ungesättigte Verbindung, die höchstens sechs Kohlenstoffatome pro Molekül umfasst und in der Beschickung vorliegt.

[0041] In allgemeiner Weise kann der überschüssige Wasserstoff, wenn er vorliegt, vorteilhaft zum Beispiel gemäß einer der nachfolgend beschriebenen Techniken gewonnen werden. Gemäß einer ersten Technik wird der überschüssige Wasserstoff, der die Reaktionszone verlässt, entweder direkt auf dem Niveau des Abstroms des Austritts der Reaktionszone gewonnen oder in dem Gasdestillat der Destillationszone und dann komprimiert und in der Reaktionszone wiederverwendet, um einen Rückfluss zu erzeugen. Gemäß einer zweiten Technik wird der überschüssige Wasserstoff, der die Reaktionszone verlässt, gewonnen und dann stromaufwärts der Kompressionsstufen eingespritzt, die einer Einheit zum katalytischen Reformieren zugeordnet sind, im Gemisch mit Wasserstoff, der von der Einheit kommt, wobei die Einheit vorzugsweise bei niedrigem Druck arbeitet, d.h. im Allgemeinen einem Absolutdruck unter 0,8 MPa.

[0042] Der in dem Gasstrom umfasste Wasserstoff, verwendet zum Beispiel in dem speziellen Verfahren der Erfindung zur Hydrierung der ungesättigten Verbindungen, die höchstens sechs Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen, kann von allen Quellen kommen, die Wasserstoff mit wenigstens 50 Volumen-% Reinheit, vorzugsweise wenigstens 80 Volumen-% Reinheit und in noch bevorzugter Weise wenigstens 90 Volumen-% Reinheit erzeugen. Man kann zum Beispiel den Wasserstoff nennen, der von katalytischen Reformierungsverfahren, Methanisierungsverfahren, P.S.A. (Adsorption durch Druckänderung), Verfahren elektrochemischer Erzeugung oder Dampfcrackverfahren kommt.

[0043] Eine der bevorzugten Ausführungen des Verfahrens gemäß der Erfindung, unabhängig oder nicht von den vorgenannten Ausführungen ist derart, dass der Abstrom des Destillationszonenbodens wenigstens teilweise dem stabilisierten gewonnenen Flüssigdestillat auf einer Gewinnungsebene, die unterhalb des Gewinnungsniveaus des Destillatdampfs angeordnet ist, zugemischt wird. In dem speziellen Fall des Verfahrens zur Reduktion des Gehaltes an Benzol kann das so erhaltene Gemisch als Treibstoff entweder direkt oder durch Einverleibung zu Treibstofffraktionen verwendet werden.

[0044] Wenn die Reaktionszone teilweise innerhalb der Destillationszone liegt, sind die Betriebsbedingungen des Teils der Reaktionszone innerhalb der Destillationszone mit Betriebsbedingungen der Destillation verbunden. Die Destillation wird unter einem Absolutdruck durchgeführt, der im Allgemeinen zwischen 0,1 MPa und 2,5 MPa liegt mit einem Rückflussgrad zwischen 0,1 und 20. Die Temperatur der Destillationszone liegt zwischen 10 und 300°C. In allgemeiner Weise ist die der Umwandlung unterzogene Flüssigkeit zu einem Wasserstoff umfassenden Gasstrom gemischt, dessen Durchsatz wenigstens gleich der Stöchiometrie der Umwandlungsreaktionen ist, die durchgeführt werden, und höchstens gleich dem 10-mal der Stöchiometrie entsprechenden Umsatz. In dem Teil außerhalb der Reaktionszone ist der Katalysator in jedem katalytischen Bett gemäß jeder dem Fachmann bekannten Technologie unter Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, ...) angeordnet, die ggf. unabhängig, vorzugsweise unabhängig von den Betriebsbedingungen der Destillationszone sind. In dem Teil der Reaktionszone außerhalb der Destillationszone sind die Betriebsbedingungen im Allgemeinen die folgenden. Der Absolutdruck, der erforderlich ist, liegt im Allgemeinen zwischen 0,1 und 6 MPa. Die Betriebstemperatur, liegt im Allgemeinen zwischen 30 und 400°C. Die Raumgeschwindigkeit in der Reaktionszone, berechnet im Verhältnis zum Katalysator, liegt im Allgemeinen zwischen 0,5 und 60 h⁻¹. Der der Stöchiometrie der Umwandlungsreaktionen, die durchgeführt werden, entsprechende Wasserstoffdurchsatz liegt zwischen 1- und 10-mal der Stöchiometrie.

[0045] In dem speziellen Fall der Hydrierung des Benzols und anderer ungesättigter Verbindungen sind die Betriebsbedingungen die folgenden. Wenn die Hydrierzone teilweise innerhalb der Destillationszone ist, sind die Betriebsbedingungen des Teils der Hydrierzone in der Destillationszone mit den Betriebsbedingungen der Destillation verbunden. Die Destillation wird unter einem Absolutdruck im Allgemeinen zwischen 0,2 und 2 MPa, vorzugsweise zwischen 0,4 und 1 MPa mit einem Rückflussgrad zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 durchgeführt. Die Temperatur am Zonenkopf liegt im Allgemeinen zwischen 30 und 180°C und die Temperatur am Zonenboden liegt im Allgemeinen zwischen 120 und 280°C. Die Hydrierreaktion wird unter Bedingungen durchgeführt, die im Allgemeinensten zwischen jenen sind, die am Boden der Destillationszone etabliert sind, bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C und vorzugsweise zwischen 120 und 180°C, und bei einem Absolutdruck zwischen 0,2 und 3 MPa, vorzugsweise zwischen 0,4 und 2 MPa. Die der Hydrierung unterzogene Flüssigkeit wird zu einem Gasstrom gemischt, der Wasserstoff umfasst, dessen Durchsatz von der

Benzolkonzentration in der Flüssigkeit abhängt und allgemeiner den ungesättigten Verbindungen, die höchstens sechs Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten von der Beschickung der Destillationszone. Der Wasserstoffdurchsatz ist im Allgemeinen wenigstens gleich dem Durchsatz, der der Stöchiometrie der durchgeführten Hydrierreaktionen entspricht (Hydrierung des Benzols und anderer ungesättigter Verbindungen, die höchstens 6 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen, einschließlich der Hydrierungsbeschickung) und dem Durchsatz, der dem 10-fachen der Stöchiometrie entspricht, vorzugsweise zwischen 1- und 6-mal der Stöchiometrie, in noch bevorzugter Weise zwischen 1- und 3-mal der Stöchiometrie. In dem Teil der Hydrierzone außerhalb der Destillationszone sind die Betriebsbedingungen im Allgemeinen die folgenden. Der Absolutdruck, der für diese Hydrierstufe erforderlich ist, liegt im Allgemeinen zwischen 0,1 und 6 MPa absolut, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 MPa und in noch bevorzugter Weise zwischen 0,5 und 3,5 MPa. Die Betriebstemperatur der Hydrierungszone liegt im Allgemeinen zwischen 100 und 400°C, vorzugsweise zwischen 120 und 350°C und in bevorzugter Weise zwischen 140 und 320°C. Die Raumgeschwindigkeit in der Hydrierzone, berechnet im Verhältnis zum Katalysator liegt im Allgemeinen zwischen 1 und 60 und spezieller zwischen 1 und 40 h⁻¹ (Volumendurchsatz an Beschickung pro Katalysatorvolumen). Der der Stöchiometrie der durchgeführten Hydrierreaktionen entsprechende Wasserstoffdurchsatz liegt zwischen 1- und 10-mal der Stöchiometrie, vorzugsweise zwischen 1- und 6-mal der Stöchiometrie und in bevorzugter Weise zwischen 1- und 3-mal der Stöchiometrie. Aber die Bedingung von Temperatur und Druck können auch im Rahmen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung zwischen jenen liegen, die am Kopf und am Boden der Destillationszone etabliert sind.

[0046] Man bezeichnet unter Rückflussgrad im Sinne der vorliegenden Beschreibung das Verhältnis des Massedurchsatzes des Rückflusses zum Massedurchsatz der Versorgung der Kolonne.

[0047] In dem speziellen Fall, wo die Reaktionszone eine Hydrierzone des Benzols und ggf. der Olefine ist, umfasst der in der Hydrierzone verwendete Katalysator im Allgemeinen wenigstens ein Metall, gewählt aus der Gruppe VIII, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Nickel und Platin, verwendet wie es ist oder vorzugsweise abgeschieden auf einem Träger. Das Metall muss sich im Allgemeinen in zu wenigstens 50 Gew.-% seiner Gesamtheit reduzierter Form befinden. Aber jeder andere Hydrierkatalysator, der dem Fachmann bekannt ist, kann auch gewählt werden.

[0048] In dem Fall der Verwendung des Nickels liegt der Nickelanteil im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Katalysators zwischen 5 und 70 %, spezieller zwischen 10 und 70 % und in bevorzugter Weise zwischen 15 und 65 %. Zusätzlich verwendet man einen Katalysator derart, dass die mittlere Größe der Nickelkristallite unter 100×10^{-10} m, vorzugsweise unter 80×10^{-10} m, in bevorzugter Weise unter 60×10^{-10} m ist.

[0049] Der Träger wird im Allgemeinen gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Aluminiumoxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxide, Siliciumoxid, Zeolithe, Aktivkohle, Tone, aluminiumhaltige Zemente, Seltenerdoxide und Erdalkalimetalloxide, allein oder im Gemisch. Man verwendet vorzugsweise einen Träger auf Basis von Aluminiumoxid oder Siliciumoxid, mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 30 und 300 m²/g, vorzugsweise zwischen 90 und 260 m²/g.

[0050] Die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) bilden jede eine Veranschaulichung einer Ausführungsmöglichkeit des Verfahrens gemäß der Erfindung. Die ähnlichen Vorrichtungen sind durch gleiche Zahlen in allen Figuren dargestellt.

[0051] Eine erste Ausführung des Verfahrens ist in der [Fig. 1](#) dargestellt. Die Kohlenwasserstoffbeschickung wird in eine Kolonne **2** durch die Leitung **1** geschickt. Die Kolonne enthält Destillationsinterna, die zum Beispiel in dem in der [Fig. 1](#) dargestellten Fall Böden oder Füllkörper sind, teilweise durch gestrichelte Linien in der Figur dargestellt.

[0052] Am Kolonnenfuß wird die flüchtige Fraktion des Reformats, welche am wenigsten flüchtig ist, durch die Leitung **5** gewonnen und ein Teil wird im Austausch **6** wieder verdampft und ein Teil wird durch die Leitung **7** abgezogen. Der Wiederverdampfungsampf wird in die Kolonne durch die Leitung **8** wieder eingeführt. Das stabilisierte Flüssigdestillat wird durch die Leitung **18** abgezogen, der Wasserstoff und die leichten Kohlenwasserstoffe werden durch die Leitung **9** in einen Kondensator **10** geschickt und dann in einen Behälter **11**, von wo sie durch die Leitung **14** in Form einer Dampfspülung bzw. Dampfentleerung abgezogen werden. Die Flüssigphase des Behälters **11** wird zum Teil durch die Leitung **12** zum Kolonnenkopf zurückgeschickt, um davon den Rückfluss sicherzustellen und ein anderer Teil der Flüssigphase wird durch die Leitung **13** wiedergewonnen.

[0053] Mittels eines Abzugsbodens, der in der Destillationskolonne angeordnet ist, zieht man durch die Leitung **15** eine Flüssigkeit ab, die man zum Reaktorkopf **3** schickt nach Zuführung von Wasserstoff durch die Lei-

tung **4**. Der Abstrom des Reaktors wird in dem Austauscher **16** gekühlt und dann zur Kolonne durch die Leitung **17** rezykliert.

[0054] Gemäß einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens, dargestellt durch die [Fig. 2](#), ist das Verfahren das gleiche wie jenes, das in der [Fig. 1](#) beschrieben ist mit dem Unterschied, dass man das Flüssigdestillat durch die Leitung **18** auf einer Ebene der Kolonne unterhalb des Wiedereinführungsniveaus der Kohlenwasserstoffbeschickung in die Kolonne durch die Leitung **17** abzieht.

BEISPIELE

[0055] Die Beispiele, welche folgen, veranschaulichen eine spezielle Anwendung der Erfindung, d.h. die selektive Verminderung an ungesättigten Verbindungen und an Benzol von einer Kohlenwasserstofffraktion. Sie werden durch numerische Simulation mit Hilfe der Software PRO/II® der Gesellschaft Simulation Sciences Incorporated durchgeführt.

Beispiel 1: (vergleichend)

[0056] Dieses Beispiel setzt das Verfahren wie in der Patentanmeldung der Anmelderin EP 0 781 830 A1 beschrieben ein und nimmt Bezug auf die [Fig. 1](#) der Patentanmeldung, bei welcher man einen dritten Reaktor **3c** zufügt.

[0057] Man verwendet eine metallische Destillationskolonne mit 2,90 m Durchmesser, die Kolonne umfasst vom Kopf zum Fuß 45 theoretische Böden, die von oben nach unten nummeriert sind (einschließlich des Kondensators und des Wiederverdampfers). Die Wiederverdampfungsleistung ist so 8900 kW.

[0058] Man verwendet drei Hydrierreaktoren, die außerhalb der Destillationskolonne angeordnet sind, welche zusammen 37,4 m³ Katalysator enthalten.

[0059] Man verwendet eine industrielle Reformatbeschickung. Die Betriebssimulation des Verfahrens wird durchgeführt für einen Durchsatz von 305,9 kmol/h Reformat mit der in der Tabelle 1 angezeigten Zusammensetzung.

[0060] Die Beschickung für die Kolonne wird durch die Leitung **1** auf Boden **33** eingespritzt. Die Beschickung für die drei Reaktoren **3a**, **3b** und **3c** werden von den Böden **6**, **8** und **10** jeweils durch die Leitungen **15a**, **15b** und **15c** abgezogen. Der Wasserstoff wird durch die Leitungen **4a**, **4b** und **4c** eingespritzt, bevor er in die Reaktoren eingeführt wird, die im absteigenden Strom und unter 1,5 MPa Absolutdruck arbeiten. Die Reaktoren werden jeweils mit 4,4 13,4 und 16,6 m³ Katalysator mit Nickel, verkauft von der Gesellschaft PROCATALYSE unter der Bezeichnung LD746 beladen. Der in dem Boden der Kolonne angeordnete Reaktor enthält wenigstens Katalysator. Das Molverhältnis Wasserstoff/Benzol ist 3,1. Die Abströme der Reaktoren **3a**, **3b** und **3c** werden jeweils in die Kolonne über die Leitungen **16a**, **16b** und **16c** auf den Böden **5**, **7** und **9** wieder eingespritzt. Der an ungesättigten Verbindungen verarmte Abstrom wird am Kolonnenkopf abgezogen.

[0061] Der Absolutdruck des Rückflussbehälters ist 0,5 MPa, die Rückflusstemperatur 50°C. Die Temperatur der Flüssigkeit vor Vermischen mit Wasserstoff liegt zwischen 120 und 150°C und jene des Wasserstoffs ist 25°C. Das Gewichtverhältnis Rückfluss/Beschickung ist 1,72.

[0062] Die simulierten Zusammensetzungen der Fraktionen leichtes Reformat (**13**), Dampfentleerung (**14**) und schweres Reformat (**7**) sind in der Tabelle 1 angezeigt.

Beispiel 2: (gemäß der Erfindung)

[0063] Die Einheit von Beispiel 2 ist in der [Fig. 2](#), welche anliegt am Text der vorliegenden Anmeldung, dargestellt.

[0064] Man verwendet eine Destillationskolonne mit einem Durchmesser von 1,83 m.

[0065] Man verwendet den gleichen Katalysator, die gleiche Beschickung wie in Beispiel 1, aber man arbeitet hier mit einem einzigen Hydrierreaktor, angeordnet außerhalb der Destillationskolonne.

[0066] Die Beschickung für die Kolonne wird durch die Leitung **1** am Boden **33** eingespritzt. Die Beschickung

für den Reaktor **3** wird vom Boden **12** durch die Leitung **15** abgezogen.

[0067] Der Wasserstoff wird durch die Leitung **4** eingeführt, bevor er in den Reaktor eintritt, der bei absteigendem Strom unter 1,5 MPa arbeitet. Der Reaktor wird mit 8 m³ LD746 Katalysator beladen. Das Molverhältnis Wasserstoff/Benzol ist 3,1. Der Abstrom des Reaktors **3** wird gekühlt und dann wieder in die Kolonne durch Leitung **17** bei Boden **8** eingespritzt. Das Flüssigdestillat (**18**) wird von dem Boden Nummer **5** abgezogen, der Wasserstoff und die leichten Kohlenwasserstoffe werden von dem Rückflussbehälter der Kolonne (**11**) in Form eines Dampfdestillats (**14**) abgezogen. Der Absolutdruck des Behälters zum Rückfluss ist 0,5 MPa. Die simulierten Zusammensetzungen der Fraktionen von leichtem Reformat (**18**), Dampfentleerung (**14**) und schwerem Reformat (**7**) sind in der Tabelle 2 angezeigt.

Beispiel 3: Leistungsfähigkeiten der Verfahren

[0068] Die Tabelle 3 fasst die Dampfspannungswerte RVP, die in dem Endabstrom vorliegende Benzolmenge, welcher gebildet ist aus dem stabilisierten Flüssigdestillat und dem Bodenabstrom der Kolonne, der Verdampfungsleistungsfähigkeit, dem verwendeten Gesamtkatalysatorvolumen und dem Kolonnendurchmesser in dem Verfahren gemäß Beispiel 1 und dem Verfahren gemäß Beispiel 2 zusammen.

[0069] Der Durchlauf des oberen Teils der Kolonne ermöglicht es, ein leichtes Reformat bei einer Dampfspannung RVP (Reid Vapor Pressure) unter 0,1 MPa zu erhalten. Die Wiederverdampfungsleistung ist 2,7-mal geringer in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung im Verhältnis zum Verfahren des Standes der Technik wie in Beispiel 1 beschrieben. Darüber hinaus ist der Rückflussgrad in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung 0,6 während er 1,7 in Beispiel 1 ist. Ein anderer Vorteil des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist, dass für Leistungsfähigkeiten, die höher sind, man lediglich 8 m³ Katalysator gegenüber 37,4 m³ im Beispiel 1 verwendet. Schließlich ermöglicht es das Verfahren der vorliegenden Erfindung, den Kolonnendurchmesser zu vermindern.

[0070] Die Beispiele 4, 5 und 6 beschreiben ein Verfahren mit einer Kolonnenbeschickung unterschiedlich von der Beschickung, die in den Beispielen 1 und 2 verwendet wird, welche Beschickung dreimal mehr schweres Reformat enthält.

Beispiel 4: (vergleichend)

[0071] Dieses Beispiel beschreibt ein Verfahren ohne Stabilisierung des Destillats mit einem einzigen Hydrierreaktor, angeordnet außerhalb der Destillationskolonne und mit Wiedereinführung der hydrierten Beschickung 4 Böden oberhalb des Abzugsniveaus.

[0072] Die Betriebssimulation des Verfahrens wird für einen Durchsatz von 1318,64 kmol/h Reformat mit einer Zusammensetzung wie in der Tabelle 4 definiert durchgeführt.

[0073] Die Kolonne umfasst 45 theoretische Böden (einschließlich Kondensator und Wiederverdampfer) und bei einem Durchmesser von 3,50 m.

[0074] Der an Olefinen verarmte gewünschte Abstrom wird am Kolonnenkopf mit den leichten Gasen abgezogen. Das Wiedereinführungsniveau in der Kolonne ist 4 Böden oberhalb vom Entnahmeniveau. Die Einheit ist ähnlich jener der dem Text der vorliegenden Anmeldung anliegenden [Fig. 1](#), aber ohne Abzug bei **18**. Die Beschickung für die Kolonne wird durch die Leitung **1** bei Boden **33** eingespritzt. Die Beschickung für den Reaktor **3** wird von Boden **12** über Leitung **15** abgezogen. Der Wasserstoff wird durch die Leitung **4** eingeführt, bevor er in den bei absteigendem Fluss und unter 1,5 MPa Absolutdruck arbeitenden Reaktor eintritt. Der Reaktor wird beladen mit 12 m³ LD746 Katalysator. Das Molverhältnis Wasserstoff/Benzol ist 2,8. Der Abstrom des Reaktors **3** wird durch einen Austauscher gekühlt und dann wieder in die Kolonne über die Leitung **17** auf Boden **8** eingeführt. Der Absolutdruck beim Rückflussbehälter ist 0,5 MPa. Die simulierten Zusammensetzungen der Fraktionen leichtes Reformat (**13**), Dampfentleerung (**14**) und schweres Reformat (**7**) sind in der Tabelle 4 angezeigt. Die Leistungsfähigkeiten sind in der Tabelle 7 angezeigt.

[0075] Der Rückflussgrad ist 0,40. Die Wiederverdampfungsleistung 15.660 kW.

Beispiel 5: (gemäß der Erfindung)

[0076] Das Verfahren verfügt über eine Konfiguration gemäß der Erfindung mit Abzug eines stabilisierten

Flüssigdestillats unter dem Abzug eines Dampfdestillats und mit einem Wiedereinführungsniveau der hydrierten Beschickung 4 Böden oberhalb des Abzugsbodens. Die Einheit ist in der [Fig. 2](#) dargestellt.

[0077] Die Kolonne umfasst 45 theoretische Böden (einschließlich Kondensator und Wiederverdampfer) und verfügt über einen Durchmesser von 3,20 m.

[0078] Der Rückflussgrad im Verhältnis zur Zufuhr ist 0,51. Die Wiederverdampfungsleistung ist 13.370 kW.

[0079] Das Verfahren wird mit einem äußeren Hydrierreaktor durchgeführt, der 12 m³ Katalysator enthält und bei einem Absolutdruck von 1,5 MPa arbeitet.

[0080] Man verwendet den gleichen Katalysator, die gleiche Beschickung wie jene in dem Beispiel 4 beschriebenen, aber man arbeitet gemäß der vorliegenden Erfindung, d.h. man gewinnt das stabilisierte Flüssigdestillat (leichtes Reformat) auf Boden **5** und das Dampfdestillat am Kolonnenkopf. Die Beschickung für die Kolonne wird durch die Leitung **1** auf Boden **33** eingespritzt. Die Beschickung für den Reaktor **3** wird von Boden **12** über die Leitung **15** abgezogen. Der Wasserstoff wird durch die Leitung **4** eingeführt, bevor er in den bei absteigendem Fließen arbeitenden Reaktor eintritt und unter 1,5 MPa Absolutdruck. Der Reaktor wird mit 12 m³ LD746 Katalysator beladen. Das Molverhältnis Wasserstoff/Benzol ist 3,0. Der Abstrom des Reaktors **3** wird gekühlt und dann wieder in die Kolonne über die Leitung **17** auf Boden **8** eingespritzt. Der Absolutdruck beim Rückflussbehälter ist 0,5 MPa.

[0081] Die simulierten Zusammensetzungen der Fraktionen stabilisiertes Flüssigdestillat (leichtes Reformat) (**18**), Dampfentleerung (**14**) und schweres Reformat (**7**) sind in der Tabelle 5 angezeigt. Die Leistungsfähigkeiten sind in der Tabelle 7 angezeigt.

[0082] Man stellt fest, dass das Verfahren gemäß der Erfindung, wo es einen einzigen Hydrierreaktor des Benzols und der olefinischen Verbindung der Beschickung gibt, angeordnet außerhalb der Destillationszone, einen Kühleungsaustauscher des Abflusses, einen Rücklauf auf einem Niveau oberhalb der Kolonne (+ 4 Böden in diesem Beispiel), einen Abzug des Flüssigdestillats auf Boden **5**, es erlaubt, ein "stabilisiertes" Flüssigdestillat mit einer Wiederverdampfungsleistung unterhalb jener des Beispiels 4 und mit einer besseren Benzolumwandlung zu erhalten.

[0083] Die Hinzufügung einer Pasteurierungszone im Verhältnis zum in Beispiel 4 beschriebenen Betriebsmodus verbessert die Reformatmenge aber auch die Leistungsfähigkeiten hinsichtlich Benzolentfernung und Wiederverdampfungsleistung.

[0084] Diese Konfiguration ermöglicht es, ein "stabilisiertes" Destillat zu erhalten, d.h. einen R.V.P. unterhalb des erforderlichen Wertes, in diesem Beispiel erhält man einen RVP von 0,08 MPa, wohlgemerkt leistungsfähiger als der RVP des Beispiels 4 (0,41 MPa).

[0085] Darüber hinaus ermöglicht sie es, Umwandlungsleistungsfähigkeiten zu erhalten, die oberhalb jener in Beispiel 4 beschriebenen liegen, man erhält hier 0,46 Volumen-% Benzol im gebildeten Produkt durch Mischen von leichtem Reformat und schwerem Reformat anstelle von 0,59 Volumen-% in Beispiel 4, während man im Beispiel 4 die Größenordnung von 20 % der Wiederverdampfungsleistung im Verhältnis zu jener in dem vorliegenden Beispiel verwendeten erhöht hat.

Beispiel 6: (gemäß der Erfindung)

[0086] Die Einheit ist durch die [Fig. 2](#) dargestellt.

[0087] Man verwendet das gleiche Schema, den gleichen Hydrierreaktor, angeordnet außerhalb der Kolonne, den gleichen Katalysator, die gleiche Beschickung wie in Beispiel 5 aber die Position der Wiedereinspritzung des Abstromes des Reaktors liegt 7 Böden oberhalb des Abzugsniveaus und der Flüssigdestillatabzug findet auf Boden **6** statt. Der Rückflussgrad (Rückfluss/Zufuhr) ist 0,23. Dieses Wiederverdampfen ist 12.350 kW.

[0088] In diesem Beispiel wird ein zusätzliches Kühlen auf dem Abstrom des Reaktors durchgeführt.

[0089] Die Kolonne umfasst 45 theoretische Böden (einschließlich Kondensator und Wiederverdampfer) und verfügt über einen Durchmesser von 3,05 m.

[0090] Die Beschickung für die Kolonne wird durch die Leitung **1** auf Boden **33** eingespritzt. Die Beschickung für Reaktor **3** wird vom Boden **12** über die Leitung **15** abgezogen. Der Wasserstoff wird durch die Leitung **4** eingeführt, bevor er in den Reaktor eintritt wird, der bei absteigendem Strom und unter 1,5 MPa Absolutdruck arbeitet. Der Reaktor wird mit 20,4 m³ Katalysator LD746 beladen. Das Molverhältnis Wasserstoff/Benzol ist 2,9. Der Abstrom des Reaktors **3** wird gekühlt und dann in die Kolonne über die Leitung **17** auf Boden **5** wieder eingespritzt. Das Flüssigdestillat (**18**) wird auf Boden **6** unter Rücklauf der Leitung **17** abgezogen. Der Absolutdruck des Rückflussbehälters ist 0,5 MPa.

[0091] Die simulierten Zusammensetzungen der Fraktionen leichtes Reformat (**13**), Dampfentleerung (**14**) und schweres Reformat (Kolonnenbodenabstrom) (**7**) sind in der Tabelle 6 angezeigt. Die Leistungsfähigkeiten sind in der Tabelle 7 angezeigt.

[0092] Das Verfahren gemäß dieser Ausführung ermöglicht es, mit einer geringen Leistung des Verdampfens für eine ebenso gute Benzolumwandlung wie bei bekannten Verfahren zu arbeiten.

Beispiel 7: Leistungsfähigkeiten der Verfahren

[0093] Die Tabelle 7 fasst die Dampfspannungswerte RVP, die in den Endabstrom, der das stabilisierte Flüssigdestillat bildet, und dem Kolonnenbodenabstrom vorliegende Benzolmenge, die Wiederverdampfungsleistung und das Gesamtvolumen des verwendeten Katalysators zusammen.

[0094] In den Verfahren gemäß der Erfindung, d.h. wie z.B. in den Beispielen 5 und 6 beschrieben, erhält man ein Flüssigdestillat mit einer deutlich geringeren Dampfspannung als der Dampfspannung des Kopfabstroms des Beispiels 4, was zeigt, dass das Flüssigdestillat, gemäß Beispiel 5 und gemäß Beispiel 2 im Wesentlichen Flüssigverbindungen mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen und von den leichten gasförmigen Bestandteilen befreit enthält.

[0095] Zusätzlich ermöglicht es das Verfahren gemäß der Erfindung, mit einer Destillationsvorrichtung geringeren Umfangs zu arbeiten.

[0096] Schließlich ermöglicht es eine der Ausführungen des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung, in welcher der Reaktor vollständig außerhalb liegt, eine geringere Wiederverdampfungsleistung zu haben, d.h., dass es eine Energieeinsparung im Austauscher **6** gibt, um einen Teil der am wenigsten flüchtigen Fraktion des gewonnenen Reformats am Kolonnenboden und wiedereingeführt in die Kolonne zu verdampfen.

Tabelle 1 Zusammensetzung und Durchsatz der Beschickung und der Abströme für

Beispiel 1

Körper/kmol/h	Beschickung	H2	Dampfentleerung	leichtes Reformat	Schweres Reformat
H2	0,00	60,05	5,13	0,39	0,00
Methan	0,00	2,30	1,74	0,57	0,00
Ethan	0,00	1,84	0,83	1,01	0,00
Propan	0,00	1,05	0,18	0,87	0,00
Butane	17,20	0,53	1,34	16,39	0,00
Isopentane	15,14		0,54	14,60	0,00
Normalpentane	24,61		0,70	23,91	0,00
Dimethylbutane	24,24		0,38	23,86	0,00
Hexane	16,15		0,14	16,21	0,02
C7-Paraffine	21,39		0,00	0,00	21,39
C8-Paraffine	1,37		0,00	0,00	1,37
Methylcyclopentan	26,24		0,23	25,69	0,31
Cyclohexan	0,00		0,02	4,04	14,03
Methylcyclohexan	0,00		0,00	0,00	0,00
Hexene	0,22		0,00	0,00	0,00
Benzol	19,42		0,00	0,11	1,21
Toulol	40,72		0,00	0,00	40,72
C8-Aromaten	40,20		0,00	0,00	40,20
C9-Aromaten	24,98		0,00	0,00	24,98
C10-Aromaten	34,02		0,00	0,00	34,02
	305,09	65,77	11,23	127,66	178,26

Tabelle 2 Zusammensetzung und Durchsatz der Beschickung und der Abströme für

Beispiel 2

Körper/kmol/h	Beschickung	H ₂	Dampfentleerung	leichtes Reformat	Schweres Reformat
H ₂	0,00	59,80	5,20	0,02	0,00
Methan	0,00	2,29	2,26	0,03	0,00
Ethan	0,00	1,83	1,79	0,04	0,00
Propan	0,00	1,05	0,97	0,07	0,00
Butane	17,20	0,52	11,87	5,85	0,00
Isopentane	15,14		0,93	14,21	0,00
Normalpentane	24,61		0,88	23,74	0,00
Dimethylbutane	24,24		0,04	24,20	0,00
Hexane	16,15		0,00	16,35	0,02
C7-Paraffine	21,39		0,00	0,01	21,38
C8-Paraffine	1,37		0,00	0,00	1,37
Methylcyclopentan	26,24		0,00	26,06	0,18
Cyclohexan	0,00		0,00	17,97	0,15
Methylcyclohexan	0,00		0,00	0,00	0,00
Hexene	0,22		0,00	0,00	0,00
Benzol	19,42		0,00	0,17	1,13
Toulol	40,72		0,00	0,00	40,72
C8-Aromaten	40,20		0,00	0,00	40,20
C9-Aromaten	24,98		0,00	0,00	24,98
C10-Aromaten	34,02		0,00	0,00	34,02
	305,90	65,49	23,95	128,71	164,15

Tabelle 3

Beispiel	1	2
RVP MPa	0,41	0,09
Benzol Vol.-%	0,31	0,31
Q Wiederverdampfung 1 ⁶ kcal/h	8.900	3.340
Gesamtkatalysatorvolumen m ³	37,4	8
Kolonnendurchmesser m	2,90	1,83

Tabelle 4 Zusammensetzung und Durchsatz der Beschickung und der Abströme für

Beispiel 4

Körper/kmol/h	Beschickung	H2	Dampfentleerung	leichtes Reformat	Schweres Reformat
H2	0,00	218,24	10,41	1,02	0,00
Methan	0,00	8,37	5,71	2,66	0,00
Ethan	0,00	6,69	2,38	4,31	0,00
Propan	0,00	3,82	0,51	3,32	0,00
Butane	18,00	1,91	1,00	18,91	0,00
Isopentane	63,54		1,63	61,91	0,00
Normalpentane	46,43		0,97	46,32	0,00
Dimethylbutane	18,50		0,21	18,29	0,00
andere C6-Paraffine	109,27		0,90	111,17	0,02
C7-Paraffine	60,75		0,11	34,24	26,80
C8-Paraffine	7,46		0,00	0,00	7,46
C ₉₊ -Paraffine	3,47		0,00	0,00	3,47
Cyclopentan	2,99		0,04	2,95	0,00
Methylcyclopentan	5,00		0,03	4,95	0,03
Cyclohexan	0,83		0,31	66,42	0,19
Methylcyclohexan	4,50		0,00	0,06	5,93
C8-Naphthene	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentene	2,37		0,04	1,46	0,00
Hexene	3,32		0,00	0,49	0,00
Heptene	1,60		0,00	0,00	1,17
Benzol	76,77		0,05	7,15	3,5
Toulol	331,01		0,00	0,00	329,52
C8-Aromaten	371,99		0,00	0,00	371,99
C9-Aromaten	165,74		0,00	0,00	165,74
C10-Aromaten	24,49		0,00	0,00	24,49
GESAMT	1318,64	239,04	24,32	385,62	940,93

Tabelle 5 Zusammensetzung und Durchsatz der Beschickung und der Abströme für

Beispiel 5

Körper/kmol/h	Beschickung	H2	Dampfentleerung	leichtes Reformat	Schweres Reformat
H2	0,00	230,20	14,23	0,04	0,00
Methan	0,00	8,82	8,74	0,09	0,00
Ethan	0,00	7,06	6,94	0,12	0,00
Propan	0,00	4,03	3,84	0,20	0,00
Butane	18,00	2,02	14,90	5,12	0,00
Isopentane	63,54		6,69	56,85	0,00
Normalpentane	46,43		2,30	45,24	0,00
Dimethylbutane	18,50		0,06	18,43	0,00
andere C6-Paraffine	109,27		0,09	112,24	0,01
C7-Paraffine	60,75		0,00	44,27	17,26
C8-Paraffine	7,46		0,00	0,00	7,46
C ₉₊ -Paraffine	3,47		0,00	0,00	3,47
Cyclopentan	2,99		0,02	2,97	0,00
Methylcyclopentan	5,00		0,00	4,98	0,02
Cyclohexan	0,83		0,00	69,35	0,07
Methylcyclohexan	4,50		0,00	0,36	5,87
C8-Naphtene	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentene	2,37		0,15	1,11	0,00
Hexene	3,32		0,00	0,24	0,00
Heptene	1,60		0,00	0,01	0,80
Benzol	76,77		0,00	4,20	4,00
Toulol	331,01		0,00	0,00	329,27
C8-Aromaten	371,99		0,00	0,00	371,99
C9-Aromaten	165,74		0,00	0,00	165,74
C10-Aromaten	24,49		0,00	0,00	24,49
GESAMT	1318,64	252,14	57,96	365,82	931,07

Tabelle 6 Zusammensetzung und Durchsatz der Beschickung und der Abströme für

Beispiel 6

Körper/kmol/h	Beschickung	H2	Dampfentleerung	leichtes Reformat	Schweres Reformat
H2	0,00	223,67	9,94	0,00	0,00
Methan	0,00	8,57	8,56	0,01	0,00
Ethan	0,00	6,86	6,83	0,03	0,00
Propan	0,00	3,92	3,80	0,12	0,00
Butane	18,00	1,96	14,04	5,92	0,00
Isopentane	63,54		5,71	57,83	0,00
Normalpentane	46,43		1,94	46,35	0,00
Dimethylbutane	18,50		0,05	18,45	0,00
andere C6-Paraffine	109,27		0,08	112,46	0,03
C7-Paraffine	60,75		0,00	41,93	19,36
C8-Paraffine	7,46		0,00	0,00	7,46
C ₉₊ -Paraffine	3,47		0,00	0,00	3,47
Cyclopentan	2,99		0,02	2,97	0,00
Methylcyclopentan	5,00		0,00	4,96	0,04
Cyclohexan	0,83		0,00	69,27	0,12
Methylcyclohexan	4,50		0,00	0,44	4,84
C8-Naphtene	0,62		0,00	0,00	0,62
Pentene	2,37		0,04	0,46	0,00
Hexene	3,32		0,00	0,01	0,00
Heptene	1,60		0,00	0,01	1,05
Benzol	76,77		0,00	1,13	7,09
Toulol	331,01		0,00	0,01	330,22
C8-Aromaten	371,99	244,99	0,00	0,00	371,99
C9-Aromaten	165,74		0,00	0,00	165,74
C10-Aromaten	24,49		0,00	0,00	24,49
GESAMT	1318,64		51,01	362,35	936,53

Tabelle 7

Beispiel	4	5	6
RVP MPa	0,41	0,08	0,06
Benzol Vol.-%	0,56	0,46	0,46
Q Wiederverdampfung 1 ⁶ kcal/h	15.660	13.370	12.350
Gesamtkatalysatorvolumen m ³	12	12	20,4
Kolonnendurchmesser m	0,50	3,20	3.050

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung einer Kohlenwasserstoffbeschickung, derart, dass man die Beschickung in einer Destillationszone behandelt, die am Kopf ein Dampfdestillat erzeugt und einen Bodenabstrom, verbunden mit einer Reaktionszone, die wenigstens teilweise extern ist, umfassend wenigstens ein katalytisches Bett, in dem man wenigstens eine Umwandlungsreaktion von wenigstens einem Teil wenigstens eines Kohlenwasserstoffs in Gegenwart eines Katalysators und eines Wasserstoff umfassenden Gasstroms durchführt, wobei die Beschickung der Reaktionszone auf der Höhe wenigstens eines Entnahmeniveaus entnommen wird und welche wenigstens einen Teil der Flüssigkeit darstellt, die in der Destillationszone fließt, wobei der Abstrom der Reaktionszone wenigstens teilweise in die Destillationszone auf der Höhe wenigstens eines Wiedereinführungsniveaus derart wieder eingeführt wird, dass die Kontinuität der Destillation sichergestellt ist, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass man von der Destillationszone ein stabilisiertes flüssiges Destillat auf der Höhe wenigstens eines Abzugsniveaus abzieht, das unterhalb des Abzugsniveaus des Dampfdestillats angeordnet ist, und welches vom größeren Teil des überschüssigen Wasserstoffs und gegebenenfalls der leichten Gase befreit ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend ein einziges Entnahmeniveau der Beschickung von der Reaktionszone.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem das Abzugsniveau des Flüssigdestillats über dem Entnahmeniveau der Beschickung der Reaktionszone angeordnet ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Niveau zur Wiedereinführung des Abstroms der Reaktionszone über dem Niveau zur Entnahme der Beschickung von der Reaktionszone angeordnet ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Niveau zur Wiedereinführung vom Abstrom der Reaktionszone wenigstens der zweite theoretische Boden über dem Entnahmeniveau der Beschickung der Reaktionszone ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Reaktionszone vollständig außerhalb der Destillationszone ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Destillation unter einem Absolutdruck zwischen 0,1 und 2,5 MPa mit einem Rückflußgrad zwischen 0,1 und 20 und bei einer Temperatur zwischen 10 und 300°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, derart, dass für den Teil der Umwandlungsreaktion außerhalb der Destillationszone der für diese Stufe zur Umwandlung erforderliche Absolutdruck zwischen 0,1 und 6 MPa liegt, die Temperatur zwischen 30 und 400°C liegt, die Raumgeschwindigkeit in der Umwandlungszone, berechnet im Verhältnis zum Katalysator im allgemeinen zwischen 0,5 und 60 h⁻¹ (Beschickungsvolumen pro Katalysatorvolumen und pro Stunde) liegt und der Wasserstoffdurchsatz zwischen einem und 10mal dem Umsatz liegt, der der Stöchiometrie der eingesetzten Umwandlungsreaktionen entspricht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem man eine Beschickung, die zum größeren Teil aus Kohlenwasserstoffen besteht, welche 5 Kohlenstoffatome pro Molekül umfassen und wenigstens eine ungesättigte Verbindung umfassen, die wenigstens ein Olefin und gegebenenfalls Benzol umfasst, behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Reaktionszone eine Hydrierzone ist, in der man die Hydrierung wenigstens eines Teils der ungesättigten Verbindungen durchführt, die höchstens 6 Kohlenstoffatome pro Molekül haben und in der Beschickung enthalten sind, in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, derart, dass die Destillation unter einem Absolutdruck zwischen 0,2 und 2 MPa mit einem Rückflußgrad zwischen 0,1 und 10 durchgeführt wird, wobei die Temperatur am Kopf der Destillationszone zwischen 30 und 180°C liegt und die Temperatur des Destillationszonenbodens zwischen 120 und 280°C liegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, derart, dass für den Teil der Hydrierreaktion außerhalb der Destillationszone der Absolutdruck, der für diese Hydrierstufe erforderlich ist, zwischen 0,1 und 6 MPa liegt, die Temperatur zwischen 100 und 400°C liegt, die Raumgeschwindigkeit in der Hydrierzone, berechnet im Verhältnis zum Katalysator im allgemeinen zwischen 1 und 60 h⁻¹ (Beschickungsvolumen pro Katalysatorvolumen und pro Stunde) liegt und der Wasserstoffdurchsatz zwischen einem und 10mal dem Durchsatz liegt, der der Stöchiometrie der eingesetzten Hydrierreaktionen entspricht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, derart, dass für den Teil der Hydrierreaktion in der Destillationszone die Hydrierreaktion bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C bei einem Absolutdruck zwischen 0,2 und 3 MPa ist und der Durchsatz des die Hydrierzone speisenden Wasserstoffs zwischen 1 und 10mal des Durchsatzes ist, der der Stöchiometrie der eingesetzten Hydrierreaktionen entspricht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, derart, dass der in der Hydrierreaktionszone verwendete Katalysator wenigstens ein Metall umfasst, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Nickel und Platin.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG.1

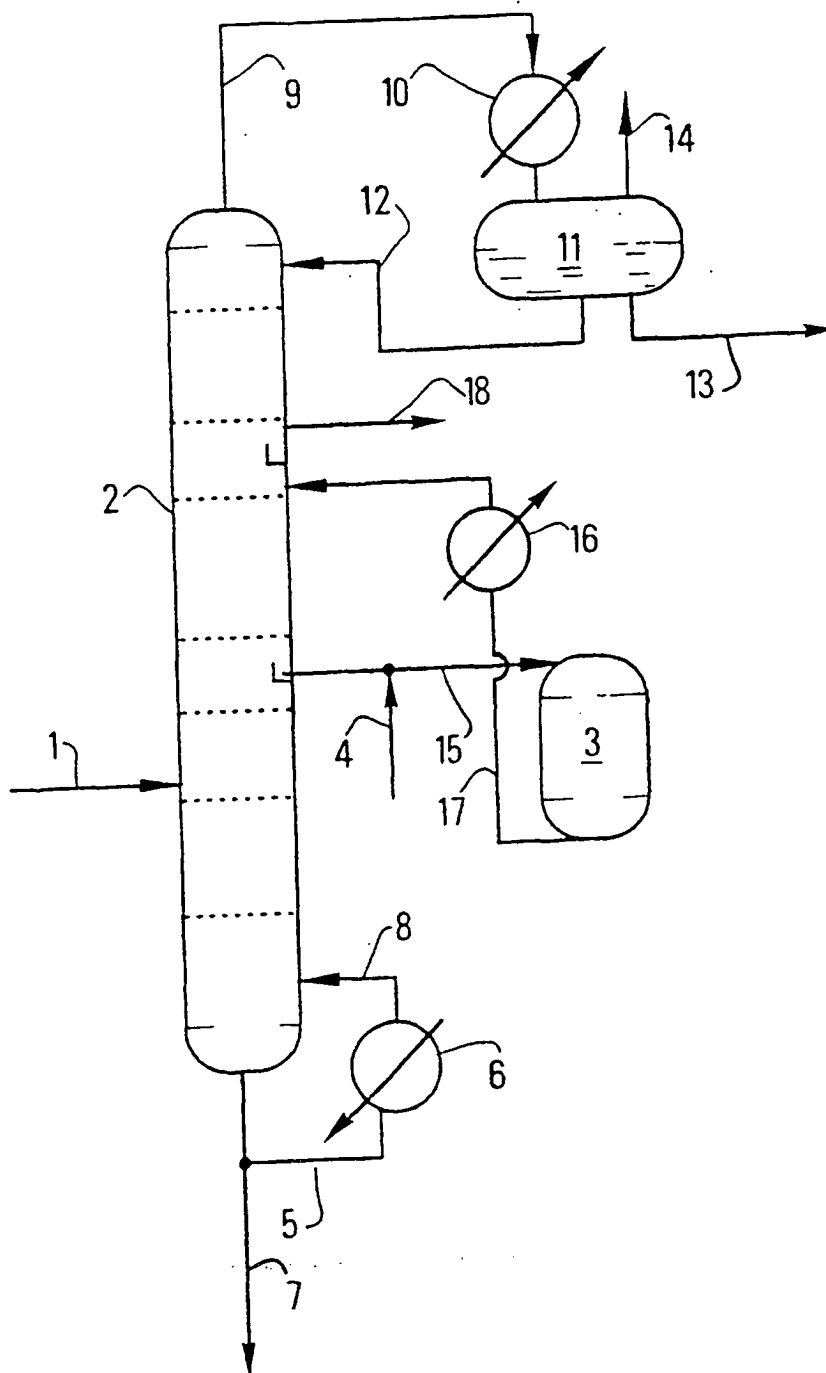


FIG. 2

