



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 164 T2 2004.08.26**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 109 880 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C10G 59/06**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 164.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/18568**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 945 063.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/09633**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **24.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(30) Unionspriorität:
96826 P 17.08.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
**Chevron Phillips Chemical Co. LP, The
Woodlands, Tex., US**

(72) Erfinder:
NACAMULI, J., Gerald, Mill Valley, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN IN PAR-
ALLELREFORMERN**

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 vorliegende Patentanmeldung beansprucht Priorität aus der vorläufigen Patentanmeldung mit Aktenzeichen 60/096 826, eingereicht am 17. August, 1998.

Gebiet der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft das Reformieren einer vollsiedenden Kohlenwasserstoffbeschickung in zwei parallelen Stufen, während die Katalysatorwirkzeit des Schwerfraktionsreformierers auf ein Maximum gebracht wird.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Das Reformieren von Erdöl-Kohlenwasserstoffströmen ist ein wichtiger Prozess des Erdölraffinierens, der eingesetzt wird, um hochoktanige Kohlenwasserstoff-Gemischkomponenten für Benzin zu schaffen.

[0004] Das Reformieren von Erdöl-Kohlenwasserstoffströmen ist ein wichtiger Raffinationsprozess des Erdöls, der eingesetzt wird, um hochoktanige Kohlenwasserstoff-Gemischkomponenten für Benzin zu liefern. Der Prozess wird in der Regel an einer Straightrun-Benzinfraktion ausgeführt, die hydrodesulfuriert worden ist. Straightrun-Benzin ist von der Beschaffenheit her typischerweise reich an Paraffinen, kann jedoch erhebliche Mengen an Naphthenen und geringe Mengen an Aromaten oder Olefinen enthalten. Ein typischer Reformingprozess umfasst die Reaktionen der Dehydrierung, Isomerisierung und des hydrierenden Crackens. Bei den Reaktionen der Dehydrierung handelt es sich im typischen Fall um die Dehydroisomerisierung von Alkylcyclopentanen zu Aromaten, um die Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen, um die Dehydrierung von Cyclohexanen zu Aromaten und um die Dehydrocyclisierung von Paraffinen zu Aromaten. Die Aromatisierung der n-Paraffine zu Aromaten wird im Allgemeinen wegen des hohen Oktananteils des resultierenden aromatischen Produkts im Vergleich zu den niedrigen Oktananteilen bei n-Paraffinen als besonders wichtig angesehen. Die Isomerisierungsreaktionen schließen die Isomerisierung von n-Paraffinen zu Isoparaffinen ein und die Isomerisierung von substituierten Aromaten. Die Reaktionen des hydrierenden Crackens schließen das hydrierende Cracken von Paraffinen und die Hydrodesulfurierung von etwaigem Schwefel ein, der in dem Beschickungsmaterial zurückbleibt.

[0005] Der konventionelle Reforming-Katalysator ist ein bifunktionaler Katalysator, der eine Komponente der Metallhydrierung-Dehydrierung enthält, die in der Regel auf der Oberfläche eines porösen anorganischen Oxid-Trägers verteilt ist, normalerweise Aluminiumoxid. Platin hat in der Erzeugung von Reforming-Katalysatoren kommerziell breite Anwendung gefunden, und es sind in den Raffinerien der letzten Jahrzehnte Platin-auf-Aluminiumoxid-Katalysatoren kommerziell zum Einsatz gekommen. Neuerdings sind zusätzlich metallische Komponenten dem Platin hinzugefügt worden, um die Aktivität oder Selektivität oder Beide zu verbessern. Beispiele für derartige metallische Komponenten sind Iridium, Rhenium, Zinn und dergleichen. Einige Katalysatoren verfügen über eine überlegene Aktivität oder Selektivität oder über Beides im Gegensatz zu anderen Katalysatoren. Platin-Rhenium-Katalysatoren besitzen beispielsweise im Vergleich zu Platin-Katalysatoren eine hohe Selektivität. Die Selektivität wird im Allgemeinen als die Fähigkeit des Katalysators definiert, hohe Ausbeuten an angestrebten Produkten mit gleichzeitiger geringer Erzeugung von unerwünschten Produkten zu erzeugen, wie beispielsweise gasförmige Kohlenwasserstoffe.

[0006] Es wird angestrebt, die Erzeugung von Xylol und Benzol und damit schließlich von p-Xylol und Benzol auf ein Maximum zu bringen. Das Problem, wie dieses zu erreichen ist, ist bisher noch nicht gelöst. Der Stand der Technik hat sich bisher mit dem Problem des Maximierens von der Benzolproduktion befasst, wenn ein breiter Siedebereich von C₅- bis C₁₁-Benzinen verarbeitet wird, hat sich jedoch noch nicht dem Problem zugewendet, zuerst die p-Xylol-Erzeugung zu maximieren und als zweites die Benzol-Erzeugung. Es ist zu beachten, dass das Maximieren der Benzol-Erzeugung nicht durch Abbau von C₈- und C₉-Aromaten zu Benzol erfolgen soll. Dieses ist deshalb besonders wichtig, weil p-Xylol in der Vergangenheit dem Benzol gegenüber als überlegen angesehen wurde.

[0007] Es gibt mehrere Prozesse, die Naphtha-Beschickungsströme in eine höher siedende Fraktion und eine niedriger siedende Fraktion zu unterteilen und diese Fraktionen separat zu reformieren. Die US-P-2 867 576 offenbart das Auftrennen von Straightrun-Benzin zu niedriger und höher siedenden Fraktionen, wobei die höher siedenden Fraktionen mit einem Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysator reformiert werden und das erzeugte flüssigere Format zu einem Aromaten-Trennprozess geleitet wird. Die aus dem Trennprozess erhaltene Paraffinfraktion wird mit der niedriger siedenden Benzinfraktion gemischt und das resultierende Gemisch mit einem Reforming-Katalysator reformiert, der nicht unbedingt der gleiche Typ sein muss, wie er zum Reformieren der hoch siedenden Fraktion eingesetzt wird.

[0008] Die US-P-2 944 959 offenbart ein Fraktionieren eines vollen Straightrun-Benzins zu einer leichten paraffinischen Fraktion, C₅ und C₈, die mit Wasserstoff und einem Platin-auf-Aluminiumoxid-Katalysator hydroi-

somerisiert wird; einer mittleren Fraktion, die katalytisch mit Wasserstoff und einem Platin-Aluminiumoxid-Katalysator reformiert wird, sowie einer schweren Fraktion, die katalytisch mit einem Molybdänoxid-Katalysator reformiert wird, sowie Gewinnen der flüssigen Produkte. Die US-P-3 003 949, 3 018 244 und 3 776 949 offenbaren ebenfalls ein Fraktionieren einer Beschickung zu einer C₅- und C₈-Fraktion, die isomerisiert wird, sowie zu einer schwereren Fraktion, die reformiert wird.

[0009] Andere Prozesse zur Aufteilung des Aufgabegutes und der separaten Behandlung schließen ein: das in dem US-P-3 172 841 und 3 409 540 offenbarte Trennen der Fraktion einer Kohlenwasserstoffbeschickung und das katalytische Reformieren verschiedener Fraktionen der Beschickung; das von der US-P-4 167 472 offenbarte Trennen von gradkettigen von nicht gradkettigen C₆- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen und das separate Umwandeln zu Aromaten; sowie das in der US-P-4 358 364 offenbarte katalytische Reformieren einer C₆-Fraktion und Erzeugen von zusätzlichem Benzol durch Hydrovergasen einer C₅-Fraktion, einer Fraktion mit einem Siedepunkt oberhalb von 149°C (300°F) und den aus dem katalytischen Reformieren erzeugten Gasstrom.

[0010] Die US-P-3 753 891 offenbart ein Fraktionieren eines Straightrun-Benzins zu einer Leichtbenzinfraction, die die C₆- und einen wesentlichen Anteil der C₇-Kohlenwasserstoffe enthält, und eine Schwerbenzinfraction, die von etwa 97°C bis 204°C (204° bis 400°F) siedet; danach Reformieren der leichten Fraktion zur Umwandlung der Naphthene zu Aromaten über einen Platin-Aluminiumoxid-Katalysator oder einen bimetalischen Reformierungskatalysator; separates Reformieren der schweren Fraktion und danach Veredeln des Abganges der niedrig siedenden Fraktion der Reformieranlage über einem ZSM-5-Typ-Zeolith-Katalysator, um die Paraffine zu spalten, sowie Gewinnen eines Abganges mit verbesserter Oktanzahl.

[0011] Die US-P-4 645 586 offenbart ein paralleles Reformieren einer Kohlenwasserstoffbeschickung. In dem einen Strom werden die Kohlenwasserstoffe mit einem sauren Katalysator reformiert. In dem zweiten Strom werden die Kohlenwasserstoffe mit einem nicht sauren Katalysator reformiert. Diese Patentschrift schweigt sich im Bezug auf die Zusammensetzung der jeweiligen Fraktion aus. Vorzugsweise ist der saure bifunktionelle Reformierungskatalysator nicht vorsulfidiert.

[0012] Die US-P-4 897 177 offenbart die Verwendung eines monofunktionellen Katalysators zum Reformieren einer Kohlenwasserstoff-Fraktion, die weniger als 10 Volumenprozent C₉₊-Kohlenwasserstoffe hat. Diese Fraktion ist entweder eine Fraktion mit C₆, C₇, C₈, C₆-C₇, C₇-C₈ oder C₆-C₈, und ist am meisten bevorzugt eine C₆-C₈-Fraktion. Diese Fraktion kann bis zu 15 Volumenprozent Kohlenwasserstoffe außerhalb des angegebenen Bereichs (Spalte 3, Zeilen 44–49) enthalten. Eine schwerere Fraktion kann unter Verwendung eines bifunktionellen Katalysators an einem sauren Metalloxid reformiert werden. Dieser bifunktionelle Katalysator kann ein Pt/Sn/Aluminiumoxid-Katalysator sein.

[0013] Die erneut erteilte US-P-33 323 offenbart eine Lösemittelextraktion einer leichten Fraktion eines Reformats. Das Ziel dieser Patentschrift ist die Maximierung ausschließlich der Benzol-Erzeugung. Die Kohlenwasserstoffbeschickung wird zu einer leichteren Fraktion (einer C₆-Fraktion, die 15 bis 35 Volumenprozent C₇₊ enthält) und einer schwereren Fraktion (sämtliche verbleibenden C₇₊ und schwereren Komponenten) aufgetrennt. Die leichtere Fraktion wird in Gegenwart eines nicht sauren Katalysators reformiert, um die Benzolausbeute zu maximieren. Die schwerere Fraktion wird in Gegenwart eines sauren Katalysators reformiert. Das Reformat aus dem nicht sauren Katalysator wird in eine Extraktion eingeführt, wo ein aromatischer Extraktstrom und ein nicht aromatischer Raffinatstrom gewonnen wird. Der Raffinatstrom kann in die Beschickung zurückgeführt werden.

[0014] Der Vortrag unter dem Titel „New Options For Aromatics Production“ („Neue Möglichkeiten zur Erzeugung von Aromaten“), der auf der 20. Jahrestagung 1955 des Dewitt Petrochemical Review (Houston, Texas, 21.–23. März, 1995) von J. D. Swift et al. gehalten wurde, bezieht sich auf neuere Verbesserungen in dem UOP-Prozess für die Herstellung von Benzol und p-Xylol. Es wurden Fallstudien geboten, um die Vorteile der Anwendung dieses Prozesses zur Erhöhung der Erzeugung von Gesamtaromaten aus einer festen Menge an Naphtha zu demonstrieren. Eine der Konfigurationen dieses Prozesses umfasst einen Split-Feed-Prozess, allerdings ist unklar, welche Zusammensetzung die jeweilige Beschickung zu dem jeweiligen Aromatisierungsprozess hatte.

[0015] Die US-P-4 483 766 offenbart die Reinigung des durch eine katalytische Reformieranlage erzeugten Wasserstoffes, gefolgt von einer Rückführung von mindestens eines Teils des im Wesentlichen reinen Wasserstoffes zu dem Einlass in die Reformieranlage. Diese Patentschrift fordert eine Wasserstofftrenn/Reinigungszone zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem durch die Reformieranlage erzeugten Wasserstoff.

Zusammenfassung der Erfindung

[0016] Nach der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Reformieren/Aromatisieren von Kohlenwasserstoffen in 2 parallel betriebenen Reformierungszonen offenbart, welches Verfahren umfasst:

- (a) Reformieren von C₆-C₇-Fraktion aufweisenden Kohlenwasserstoffen über einem monofunktionellen, nichtsaurigen Aromatisierungskatalysator bei Reformierungsbedingungen, um ein Reformat zu erzeugen, das Benzol und ein Gas aufweist, wobei das Gas Wasserstoff mit einer Wasserstoffreinheit von mindestens

88 Mol% aufweist; und

(b) Zuführen mindestens eines Teils des Wasserstoff aufweisenden Gases und einer C_8 -Fraktion aufweisenden Kohlenwasserstoffbeschickung zu einer bifunktionellen Reformieranlage unter Reformierungsbedingungen, um ein aromatisches C_8 -Produkt zu erzeugen, das Xylol aufweist.

[0017] Unter anderen Faktoren beruht die vorliegende Erfindung auf meine Erkenntnis und überraschenden Feststellung, dass die Katalysatorwirkzeit der Reformieranlage, in der der bifunktionelle saure Katalysator zur Anwendung gelangt, erheblich verbessert werden kann, indem bevorzugt Wasserstoff verwendet wird, der mit Hilfe eines monofunktionellen, nichtsauren Aromatisierungskatalysators anstatt des Rückführungswasserstoffes aus der bifunktionellen Reformieranlage selbst. Die Reinheit des Wasserstoffes des durch den monofunktionellen Katalysator erzeugten Wasserstoffstroms ist wesentlich höher als die, welche durch den bifunktionellen Katalysator erzeugt wird. Die Anwendung eines derartigen Verfahrensschemas erlaubt eine Erhöhung der Reinheit des Wasserstoffgases, das den bifunktionellen Reformierungskatalysator erreicht, während die Gesamt-Gasdurchsatzmenge in die Reformieranlage auf ein Minimum gehalten wird. Ein zusätzlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Gesamtleistung des Verdichters für den Komplex auf ein Minimum gehalten werden kann, wodurch die Komplexität der Anlage verringert wird und damit die Investitionskosten und/oder Betriebskosten reduziert werden.

[0018] Damit umfasst die vorliegende Erfindung eine bevorzugte Führung des Abgases mit höherer Wasserstoffreinheit von der nichtsauren, monofunktionellen Reformieranlage in die bifunktionelle Reformieranlage. Die Verwendung des Wasserstoffgases hoher Reinheit aus der nichtsauren, monofunktionellen Reformieranlage dient zur Erhöhung der Reinheit des Wasserstoffes, der die bifunktionelle Reformieranlage erreicht. Wasserstoff höherer Reinheit, der die bifunktionelle Reformieranlage erreicht, erhöht den Wasserstoffpartialdruck des Reaktors, was wiederum zur Erhöhung der Katalysatorwirkzeit des bifunktionellen Katalysators dienen kann, indem die Geschwindigkeit der Teerablagerung herabgesetzt wird.

[0019] Alternativ kann, wenn eine erhöhte Durchlauflänge nicht angestrebt wird, dann ein konstanter Wasserstoffpartialdruck in Folge der höheren Reinheit des Wasserstoffes aufrecht erhalten werden, indem das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff verringert wird. Diese Verringerung des Molverhältnis wird erreicht, indem die Pumpgeschwindigkeit des Rückführungsverdichters oder die Rückföhrtrate verringert werden, was zu einer Verringerung der Leistungsanforderung und damit zu Betriebskosteneinsparungen führt. Der Wasserstoff hoher Reinheit aus der nichtsauren, monofunktionellen Reformieranlage kann den gesamten Wasserstoffbedarf der bifunktionellen Reformieranlage decken oder kann einen Teil des Wasserstoffbedarfs der bifunktionellen Reformieranlage decken. Im letzteren Fall wird dieses dadurch erreicht, dass ein Teil der Wasserstoffrückführung für die bifunktionelle Reformieranlage ausgetauscht wird.

[0020] Eine alternative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zum Reformieren von Kohlenwasserstoffen in 2 Reformierungszonen, umfassend:

- a) Reformieren von C_6 -Fraktion-aufweisenden Kohlenwasserstoffen über einem monofunktionellen, nichtsauren Aromatisierungskatalysator unter Reformierungsbedingungen, um ein Reformat zu erzeugen, das Benzol und ein Gas aufweist, wobei das Gas Wasserstoff mit einer Wasserstoffreinheit von mindestens 88 Mol% aufweist; und
- b) Zuführen mindestens eines Teils des Wasserstoff aufweisenden Gases und einer Naphtha aufweisenden Kohlenwasserstoffbeschickung zu einem bifunktionellen Reformierungskatalysator unter Reformierungsbedingungen, um ein zweites Reformat zu erzeugen.

[0021] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Reformieren einer vollsiedenden Kohlenwasserstoffbeschickung, umfassend:

Trennen der Kohlenwasserstoffbeschickung in eine C_5 -Fraktion, eine C_6 - C_7 -Fraktion und eine C_8 -Fraktion; die C_6 - C_7 -Fraktion bei erhöhten Temperaturen einer katalytischen Aromatisierung in einer ersten Reformieranlage in Gegenwart von Wasserstoff und unter Verwendung eines nichtsauren Katalysators unterziehen, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist sowie einen nichtsauren Zeolith, um einen ersten Reformatstrom zu erzeugen, der Benzol aufweist und einen Wasserstoff aufweisenden ersten Gasstrom; sowie die C_8 -Fraktion in Gegenwart einer Wasserstoffbeschickung einer katalytischen Aromatisierung bei erhöhten Temperaturen in einer zweiten Reformieranlage unterziehen und einen sauren Katalysator verwenden, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist sowie einen Träger, um einen zweiten Reformatstrom zu erzeugen, der C_8 -Aromaten, einschließlich Xylol aufweist, und einen zweiten, Wasserstoff aufweisenden Gasstrom;

wobei mindestens ein Teil des ersten Gasstroms der zweiten Reformieranlage zugeführt wird, um mindestens einen Teil der Wasserstoffbeschickung bereitzustellen.

[0022] Eine andere alternative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das vollständige Eliminieren der Notwendigkeit für einen Rückführungsverdichter für die bifunktionelle Reformieranlage. In dieser Konfiguration wird der gesamte Wasserstoff für die bifunktionelle Reformieranlage von der nichtsauren, mono-

funktionellen Reformieranlage auf der Grundlage eines einmaligen Durchlaufes gestellt. Damit wird ein Verdichter für Rückführungsgas und ein Rückführgassystem so lange nicht benötigt, wie die monofunktionelle Reformieranlage Wasserstoff erzeugt. Dieses System kann auch derart konzipiert werden, dass der Rückführgasverdichter der monofunktionellen Reformieranlage als ein Rückführgasverdichter für die bifunktionelle Reformieranlage verwendet werden kann, wenn die monofunktionelle Reformieranlage nicht in Betrieb ist. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine erhebliche Einsparung an Investitionskosten ermöglichen, indem ein Rückführungsverdichter eliminiert wird, der eine kostspielige Komponente der Anlage darstellt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0023] Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung wird nun auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen. Die Zeichnungen sind lediglich beispielhaft und sind nicht zur Beschränkung der Erfindung auszulegen.

[0024] **Fig. 1** zeigt ein Fließschema für eine zweistufige Split-Feed-Reformieranlage unter Anwendung einer monofunktionellen Reformieranlage, die parallel mit einer bifunktionellen Reformieranlage betrieben wird;

[0025] **Fig. 2** zeigt ein Fließschema einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, worin der Wasserstoff aus einer monofunktionellen Reformieranlage bevorzugt in eine bifunktionelle Reformieranlage geführt wird.

Detaillierte Beschreibung der Zeichnungen

[0026] **Fig. 1** zeigt ein Fließschema einer zweistufigen Split-Feed-Reformieranlage unter Verwendung einer monofunktionellen Reformieranlage, die parallel mit einer bifunktionellen Reformieranlage betrieben wird. Die Masedurchsätze sind lediglich für veranschaulichende Zwecke gegeben und sind nicht zur Beschränkung des Geltungsbereichs der Erfindung auszulegen.

[0027] Strom (1) ist ein C₆- bis C₁₀-Naphtha mit breitem Siedebereich, der einer C₇/C₈-Splitter-Säule (2) zugeführt wird. Der Beschickungsstrom zu der Splitter-Säule beträgt 4,095 m³ pro Arbeitstag (CMPOD) (25,755 barrel pro Arbeitstag (BPOD)) oder näherungsweise 122,476 kg/h (270,014 pound per hour (lb/hr)). Der Überkopfstrom (3) aus dem C₇/C₈-Splitter ist überwiegend eine C₆-C₇-Kohlenwasserstoffbeschickung, die zu einem Aromax-Reformierer (4) geschickt wird, der einen nichtsauren PUL-Zeolith-Katalysator enthält. Die Durchsatzrate der C₆-C₇-Beschickung in den Aromaxreformierer beträgt 2,035 CMPOD (12.800 BPOD) oder 58,519 kg/h (129,012 lb/hr). Es wurden 16,735 kg/h (36,895 lb/hr) Wasserstoff enthaltendes rückgeführtes Gas (Strom 10) mit der C₆-C₇-Beschickung vereinigt, die dem Aromaxreformierer zugeführt wird. Der Aromaxreformierer wird bei einem Überdruck von 517 kPa (75 psig) betrieben. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff (H₂/HC) der Beschickung für den Aromaxreformierer beträgt 5/1. Der Abgang aus dem Aromaxreformierer (5) geht in eine Trennanlage (6), um den gasförmigen Abgang (Strom 7) von dem flüssigen Abgang (Strom 11) zu trennen. Der gasförmige Gesamtstrom (Strom 7), der einen Masedurchsatz von 23,360 kg/h (51.499 lb/hr) hat, wird zu dem Rückführungsverdichter (8) geführt. Der verdichtete gasförmige Abgang (Strom 9) tritt aus dem Rückführungsverdichter und wird in eine Portion aufgeteilt, die zu dem Aromaxreformierer zurückgeführt wird (Strom 10), und in eine zweite Portion, das Netto-Gasprodukt (Strom 12), das den Prozess verlässt. Das Gas aus dem Aromaxreformierer, bei dem es sich um den gasförmigen Abgang aus der Trennanlage (6) handelt, hat eine Wasserstoffreinheit von 93,7 Mol%. Dieses gilt auch für das verdichtete Gas (9) und das Netto-Gas (12). Das Netto-Gasprodukt (Strom 12) beträgt 6,624 kg/h (14,604 lb/hr). Die Bodenströme (Strom 14) aus dem C₇/C₈-Splitter (2) bestehen überwiegend aus einer C₈-C₁₀-Beschickung. Es werden 2,060 CMPOD (12,955 BPOD) oder 63,957 kg/h (141,002 lb/hr) der C₈-C₁₀-Beschickung nach dem Vereinigen mit dem Rückführgasstrom 21 dem konventionellen Reformierer (15) zugeführt. Der konventionelle Reformierer für diese Veranschaulichung der Erfindung enthält einen Pt/Sn/Cl-auf-Aluminiumoxid-Katalysator und wird bei einem Überdruck von 517 kPa (75 psig) betrieben. Das Molverhältnis der H₂/HC-Beschickung beträgt 3 : 1. Der Wasserstoffpartialdruck beträgt 407 kPa (absolut) (59 psia). Der Abgang aus dem konventionellen Reformierer, Strom 16, wird zu der Trennanlage (17) geschickt, um den gasförmigen Abgang (Strom 18) von dem flüssigen Abgang (Strom 23) abzutrennen. Der gasförmige Abgang (18) hat einen Masedurchsatz von 29,902 kg/h (52,694 lb/hr). Es wurden 13,764 kg/h (30,345 lb/hr) (Strom 19) des gasförmigen Abganges von der Trennanlage 17 zum Rückführungsverdichter (20) geführt, während 10,137 kg/h (22,349 lb/hr) (Strom 22) den Prozess als Netto-Gasprodukt verlassen. Der resultierende verdichtete Gasstrom ist der Strom 21. Der gasförmige Abgang (Strom 18) hat 84,9 Mol% Wasserstoff. Der Masedurchsatz bei Strom 21 beträgt 13,764 kg/h (30,345 lb/hr) und die Wasserstoffreinheit beträgt 84,9 Mol%. Das verdichtete Gas (Strom 21) wird mit der C₈-C₁₀-Beschickung (Strom 14) vereint und die vereinte Beschickung dem konventionellen Reformierer (15) zugeführt. Der flüssige Abgang (Strom 23) von dem konventionellen Reformierer wird mit dem flüssigen Abgang (Strom 11) von dem Aromaxreformierer vereint und der vereinte Strom (Strom 24) zu dem Depentanierer (25) geleitet.

tet. In dem Depentanierer wird die C₅-Fraktion (Strom **26**) überkopf abdestilliert und die C₆+ -Fraktion (Strom **27**) weitergeleitet zur Verarbeitung (nicht gezeigt). Die weitere Verarbeitung kann die Gewinnung von Aromaten sowie die Erzeugung von p-Xylol- und Benzol-Produkte umfassen.

[0028] **Fig. 2** zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Diese Zeichnung und die Beschreibung sollen lediglich die Veranschaulichung der Erfindung unterstützen und sind nicht zu ihrer Beschränkung auszulegen.

[0029] Strom (**1**) ist ein C₆- bis C₁₀-Naphtha mit breitem Siedebereich, der einer C₇/C₈-Splitter-Säule (**2**) zugeführt wird. Die Zuführrate zu der Splitter-Säule beträgt 4,095 CMPOD (25,755 barrel pro Arbeitstag (BPOD)) oder näherungsweise 122,476 kg/h (270,014 pound per hour (lb/hr)). Das Überkopfprodukt aus dem C₇/C₈-Splitter, Strom **3**, ist überwiegend eine C₆-C₇-Kohlenwasserstoffbeschickung, die zu einem Aromax-Reformierer (**4**) geschickt wird, der einen nichtsauren Pt/L-Zeolith-Katalysator enthält. Die Beschickungsrate der C₆-C₇-Beschickung in den Aromaxreformierer beträgt 2,035 CMPOD (12,800 BPOD) oder 58,519 kg/h (129,012 lb/hr). Es wurden 16,735 kg/h (36,895 lb/hr) Wasserstoff enthaltendes rückgeführtes Gas (Strom **10**) mit der C₆-C₇-Beschickung vereinigt, die dem Aromaxreformierer zugeführt wird. Der Aromaxreformierer wird bei einem Überdruck von 517 kPa (75 psig) betrieben. Der Abgang aus dem Aromaxreformierer (Strom **5**) geht in eine Trennanlage (**6**), um den gasförmigen Abgang (Strom **7**) von dem flüssigen Abgang (Strom **11**) zu trennen. Der gasförmige Abgang wird zu dem Rückführungsverdichter (**8**) geführt. Der verdichtete gasförmige Abgang (Strom **9**) tritt aus dem Rückführungsverdichter aus und wird in eine Portion aufgeteilt, die in den Aromaxreformierer zurückgeführt wird (Strom **10**), und in eine zweite Portion, das Netto-Gasprodukt (Strom **12**), das den Prozess verlässt und entsprechend der nachfolgenden Beschreibung zu einem konventionellen Reformiererkreis geschickt wird. Das Gas aus dem Aromaxreformierer, bei dem es sich um den gasförmigen Abgang aus der Trennanlage (**6**) handelt, hat eine Wasserstoffreinheit von 93,7 Mol%. Dieses gilt auch für das verdichtete Gas (**9**) und das Netto-Gas (**12**). Das Netto-Gasprodukt (Strom **12**) beträgt 6,624 kg/h (14,604 lb/hr). Nichts von dem Netto-Gasprodukt verlässt den Prozess über Strom **12a**. Der Bodenstrom (Strom **14**) aus dem C₇/C₈-Splitter besteht überwiegend aus einer C₈-C₁₀-Beschickung. Es werden 2,060 CMPOD (12,955 BPOD) oder 63,957 kg/h (141,002 lb/hr) dem konventionellen Reformierer (**15**) nach Vereinigen mit dem Rückführungsgasstrom **21a** zugeführt. Der konventionelle Reformierer für diese Veranschaulichung der Erfindung enthält einen Pt/Sn/Cl-auf-Aluminiumoxid-Katalysator und wird bei einem Überdruck von 517 kPa (75 psig) betrieben. Das Molverhältnis von H₂/HC beträgt 4 : 1. Der Wasserstoffpartialdruck beträgt 455 kPa (absolut) (66 psia). Der Abgang aus dem konventionellen Reformierer, Strom **16**, wird zu der Trennanlage (**17**) geschickt, um den gasförmigen Abgang (Strom **18**) von dem flüssigen Abgang (Strom **23**) abzutrennen. Der flüssige Abgang (Strom **23**) wird mit einem Durchsatz von 53,820 kg/h (118,653 lb/hr) erzeugt. Ein Teil des gasförmigen Abganges, nämlich 7,140 kg/h (15,741 lb/hr) (Strom **19**) wird zu dem Rückführungsverdichter (**20**) geführt, während 16,762 kg/h (36,953 lb/hr) (Strom **22**) den Prozess als Netto-Gas in diesem Fall verlassen. Der resultierende verdichtete Gasstrom ist der Strom **21**. Der gasförmige Abgang (Strom **18**) hat 84,9 Mol% Wasserstoff. Die Wasserstoffreinheit gilt auch für die Ströme **19**, **21** und **22**. Strom **21**, nämlich das verdichtete Gas aus dem Rückführungsverdichter (**20**) mit einer Wasserstoffreinheit von 84,9 Mol%, wird mit 6,624 kg/h (14,604 lb/hr) Nettogas (Strom **12b**) aus dem Aromaxreformierer vereinigt, der eine Wasserstoffreinheit von 93,7 Mol% hat. Der resultierende vereinigte Gasstrom **21a** hat einen Massedurchsatz von 13,764 kg/h (30,345 lb/hr) und eine Wasserstoffreinheit von 90,1 Mol%. Das Gas im Strom **21** wird mit der C₈-C₁₀-Beschickung (Strom **14**) vereinigt und dem konventionellen Reformierer (**15**) zugeführt. Der flüssige Abgang (Strom **23**) aus dem konventionellen Reformierer wird mit 51,895 kg/h (114,408 lb/hr) des flüssigen Abganges (Strom **11**) aus dem Aromaxreformierer vereinigt und der vereinigte Strom (Strom **24**) dem Depentanierer (**25**) zugeleitet. In dem Depentanierer wird die C₅-Fraktion (Strom **26**) überkopf abdestilliert und die C₆+ -Fraktion (Strom **27**) zur Verarbeitung weitergeleitet (nicht gezeigt). Die weitere Verarbeitung kann die Gewinnung von Aromaten sowie die Erzeugung von p-Xylol- und Benzol-Produkt einschließen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0030] In ihrem breitesten Aspekt umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reformieren einer vollsiedenden Kohlenwasserstoffbeschickung zur Erhöhung der Ausbeuten an p-Xylol und Benzol.

[0031] In diesem Prozess wird die Kohlenwasserstoffbeschickung aufgetrennt zu einer C₅-Fraktion, einer C₆-C₇-Fraktion und einer C₈+ -Fraktion. Die C₆-C₇-Fraktion kann bis zu 1 Vol% C₈+ -Kohlenwasserstoff enthalten, wobei die C₈+ -Fraktion bis zu 10 Vol% C₇-Kohlenwasserstoff enthalten kann. Jede der Fraktionen kann bis zu 20 Vol% Kohlenwasserstoffe außerhalb dieses genannten Bereichs enthalten.

[0032] Die C₆-C₇-Fraktion wird einer katalytischen Aromatisierung bei erhöhten Temperaturen in einer ersten Reformieranlage in Gegenwart von Wasserstoff und unter Verwendung eines nichtsauren, monofunktionellen Katalysators unterworfen, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist und einen nichtsauren Zeolith-Träger, um einen ersten Reformierstrom zu erzeugen.

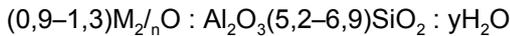
[0033] Die C₈+ -Fraktion wird einer katalytischen Aromatisierung bei erhöhten Temperaturen in einer zweiten

Reformieranlage in Gegenwart von Wasserstoff und unter Verwendung eines sauren bifunktionellen Katalysators unterworfen, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist und einen Metalloxid-Träger, um einen zweiten Reformatstrom zu erzeugen.

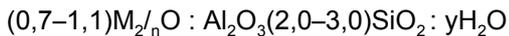
Nichtsaurer Katalysatoren

[0034] Einer der verwendeten Katalysatoren muss ein nichtsaurer Katalysator sein, der über einen nichtsaurer Zeolith-Träger verfügt, der mit einem oder mehreren dehydrierenden Bestandteilen beladen ist. Dieser Katalysator wird auch bezeichnet als der monofunktionelle Katalysator oder als der nichtsaurer monofunktionelle Katalysator. Unter den für die Praxis der vorliegenden Erfindung verwendbaren Zeolithen sind: Zeolith L, Zeolith X, Zeolith Y, Mordenit und ZSM-10 sowie andere Zeolith-Materialien oder Molekularsiebe, die über eine große Porenweite verfügen und eine bevorzugt eindimensionale Kanalstruktur haben. Diese Zeolithe haben scheinbare Porenweiten in der Größenordnung von 7 bis 9 Angström.

[0035] In der vorliegenden Patentanmeldung werden die Begriffe "L-Zeolith" und "Zeolith-L" synonym verwendet, um den Zeolith vom LTL-Typ zu bezeichnen. Zeolith L ist ein synthetisches, kristallines, zeolithisches Molekularsieb, das wie folgt beschrieben wird:



worin M ein Kation bezeichnet, n gibt die Wertigkeit von M an und y kann jeder beliebige Wert von Null bis etwa 9 sein. Zeolith L, sein Röntgenbeugungsdiagramm, seine Eigenschaften und das Verfahren zu seiner Herstellung wurden detailliert in der US-P-3 216 789 beschrieben. Die US-P-3 216 789 zeigt den bevorzugten Zeolith der vorliegenden Erfindung. Die reale Formel kann ohne Änderung der Kristallitstruktur variieren, beispielsweise kann das Molverhältnis von Silicium zu Aluminium (Si/Al) von 1,0 bis 3,5 variieren. Zeolith X ist ein synthetisches, kristallines, zeolithisches Molekularsieb, das mit der folgenden Formel dargestellt werden kann:



worin M ein Metall darstellt und speziell Alkali- und Erdalkalimetalle, n ist die Wertigkeit von M und y kann jeden beliebigen Wert bis zu etwa 8 haben, was von der Identität von M und dem Grad der Hydratation des kristallinen Zeoliths abhängt. Zeolith X, sein Röntgenbeugungsdiagramm, seine Eigenschaften und das Verfahren zu seiner Herstellung wurden detailliert in der US-P-2 882 244 beschrieben. Die US-P-2 882 244 zeigt einen Zeolith, der in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist.

[0036] Zeolith Y ist ein synthetisches, kristallines, zeolithisches Molekularsieb, das wie folgt beschrieben werden kann:



worin x ein Wert größer als 3 und bis zu etwa 6 ist und y ein Wert bis zu etwa 9 ist. Zeolith Y hat ein charakteristisches Röntgenbeugungsdiagramm, das zusammen mit der vorgenannten Formel zur Identifikation einbezogen werden kann. Zeolith Y wurde detaillierter in der US-P-3 130 007 beschrieben. Die US-P-3 130 007 zeigt einen Zeolith, der in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist.

[0037] ZSM-10 wurde detaillierter in der US-P-3 692 470 beschrieben. Eine andere Fundstelle, in der die Synthese und Struktur von ZSM-10 beschrieben wurde, ist Zeolithes 16: 236-244, 1996, veröffentlicht von J. B. Higgins und K. D. Schmitt und veröffentlicht von Elsevier Science Inc.

[0038] Der bevorzugte nichtsaurer Katalysator ist ein Zeolith vom L-Typ, der mit einem oder mehreren dehydrierenden Bestandteilen beladen ist.

[0039] Die Zeolith-Katalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung sind mit einem oder mehreren Metallen der Gruppe VIII beladen, z. B.: Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin. Die bevorzugten Metalle der Gruppe VIII sind Iridium und speziell Platin, die im Bezug auf die Dehydrocyclisierung selektiver sind und auch unter den Reaktionsbedingungen der Dehydrocyclisierung stabiler sind als andere Metalle der Gruppe VIII. Der bevorzugte Prozentgehalt von Platin in dem Katalysator für die Dehydrocyclisierung liegt zwischen 0,1 und 5%, wobei die untere Grenze der kleinsten Katalysatoraktivität und die obere Grenze dem Maximum der Aktivität entsprechen. Dieses berücksichtigt den hohen Preis von Platin, der eine Verwendung einer größeren Menge des Metalls nicht rechtfertigt, da das Ergebnis eine lediglich geringfügige Verbesserung der Katalysatoraktivität bewirkt.

[0040] Metalle der Gruppe VIII, werden in den großporigen Zeolith mit Hilfe der Synthese, durch Imprägnierung oder durch Austausch in einer wässrigen Lösung eines geeigneten Salzes eingeführt. Sofern eine Einführung von 2 Metallen der Gruppe VIII in den Zeolith angestrebt wird, kann diese Arbeit gleichzeitig oder nacheinander ausgeführt werden.

[0041] Beispielsweise kann Platin durch Tränken des Zeoliths mit einer wässrigen Lösung von Tetraamminplatin(II)-nitrat, Tetraamminplatin(II)-hydroxid, Dinitrodiamino-platin oder Tetraamminplatin(II)-chlorid. In einem Ionenaustauschprozess kann Platin unter Verwendung von kationischen Platin-Komplexen, wie beispielsweise Tetraamminplatin(II)-nitrat, eingeführt werden.

[0042] Ein bevorzugtes und jedoch nicht entscheidendes Element der vorliegenden Erfindung ist das Vorhandensein eines Erdalkalimetalls in dem Katalysator für die Dehydrocyclisierung. Das Erdalkalimetall kann entweder Barium sein, Strontium oder Calcium. Vorzugsweise ist das Erdalkalimetall Barium. Das Erdalkalimetall kann in den Zeolith mit Hilfe der Synthese, der Imprägnierung oder des Ionenaustauschs eingebaut werden. Barium wird gegenüber den anderen Erdalkalimetallen bevorzugt, da der resultierende Katalysator über eine hohe Aktivität verfügt, eine hohe Selektivität und eine hohe Stabilität. Als Träger kann ein anorganisches Oxid verwendet werden, um den großporigen Zeolith zu binden, der das Metall der Gruppe VIII enthält. Bei dem Träger kann es sich um ein natürlich vorkommendes oder ein synthetisch erzeugtes anorganisches Oxid oder um eine Kombination von anorganischen Oxiden handeln. Typische anorganische Oxid-Träger, die zur Anwendung gelangen können, schließen Tone ein, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid, in denen saure Stellen bevorzugt durch Kationen ausgetauscht werden, die keine starke Azidität vermitteln.

[0043] Der nichtsaure Katalysator kann in jedem beliebigen konventionellen Typ von Anlagen zum Einsatz gelangen, der auf dem Gebiet bekannt ist. Der Katalysator kann in Form von Pillen eingesetzt werden, Pellets, Granulaten, zerkleinerten Fragmenten oder verschiedenen Sonderformen, kann als Festbett innerhalb einer Reaktionszone aufgebaut sein und das Beschickungsmaterial in der flüssigen Phase, dampfförmigen Phase oder gemischten Phase darüber hinweg geleitet werden und zwar entweder im Aufwärts- oder Abwärtsstrom. Alternativ kann der Katalysator in einer geeigneten Form zur Verwendung in Bewegtbetten oder in Feststoff-Wirbelschichtprozessen hergestellt werden, in denen das Beschickungsmaterial durch ein Wirbelbett von feindispersen Katalysator im Aufwärtsstrom durchgeleitet wird.

[0044] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Katalysator auf Basis von Zeolith L mit Hilfe einer Behandlung in einer gasförmigen Umgebung in einem Temperaturbereich zwischen 552° und 691°C (1025° und 1275°F) erzeugt, während der Wassergehalt in dem Abgas unterhalb von 1.000 ppm gehalten wird. Bevorzugt wird die Hochtemperaturbehandlung bei einer Wassermenge im Abgas unterhalb von 200 ppm ausgeführt. Bevorzugte bei hoher Temperatur behandelte Katalysatoren wurden von Mulaskey et al. in den US-P-5 382 353 und 5 620 937 speziell als hochtemperaturbehandelte Pt/L-Zeolith-Katalysatoren beschrieben. In den US-P-5 382 353 und 5 620 937 von Mulaskey et al. wird ein Reformierungskatalysator auf Zeolith L-Basis offenbart, worin der Katalysator bei hoher Temperatur und geringem Wassergehalt behandelt wird und dadurch die Stabilität des Katalysators verbessert wird, d. h. um die Katalysatorvergiftung zu verringern.

[0045] Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der Katalysator auf Basis von Zeolith L mindestens ein Halogen in einer Menge zwischen 0,1% und 2,0 Gew.% bezogen auf Zeolith L. Bevorzugt sind die Halogene Fluor und Chlor und liegen in dem Katalysator in einer Menge zwischen 0,1% und 1,0 Gew.% Fluor bzw. 0,1% und 1,0 Gew.% Chlor zu Beginn des Durchlaufs vor. In jüngerer Zeit sind mehrere Patentschriften und Patentanmeldungen von RAULO (Research Association for Utilization of Light Oil) und Idemitsu Kosan Co. im Bezug auf die Verwendung von Halogenen in monofunktionellen Reformierungskatalysatoren auf Basis von Zeolith L veröffentlicht worden. Von derartigen monofunktionellen Katalysatoren, die Halogenen enthalten, ist berichtet worden, dass sie über eine verbesserte Stabilität (Katalysatorwirkzeit) verfügen, wenn sie in dem katalytischen Reforming verwendet werden und speziell beim Reformieren von Ausgangsmaterial, das oberhalb von C₇-Kohlenwasserstoffen zusätzlich zu C₆- und C₇-Kohlenwasserstoffen siedet. Siehe in diesem Zusammenhang die EP-A-201 856 (A); EP-A-498 182 (A); US-P-4 681 865 und 5 091 351.

[0046] Bevorzugte Katalysatoren, die Halogenen enthalten, wurden in den vorgenannten Patentschriften von RAULO und IKC beschrieben und speziell Halogen enthaltende Pt/L-Zeolith-Katalysatoren.

[0047] Nach einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende Katalysator Pt und Bismut auf halogeniertem, nichtsaurem Zeolith L-Träger entsprechend der Offenbarung in der gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldung 08/995 588 aufweisen.

[0048] Nach einer anderen alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der in der vorliegenden Erfindung verwendete Katalysator Pt aufweisen und ein Metall der Gruppe IB auf einem Träger aus halogeniertem, nichtsaurem Zeolith L und zwar entsprechend der Offenbarung in der gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldung 09/134 164.

Saure Katalysatoren

[0049] Traditionelle oder konventionelle Reformierungskatalysatoren sind insofern bifunktionell, dass sie über eine saure Funktion und eine metallische Funktion verfügen. In der vorliegenden Erfindung wird ein saurer Ka-

talysator in Verbindung mit dem nichtsauren Katalysator verwendet. Der saure Katalysator kann ein Metalloxid-Träger aufweisen, der darin angeordnet über ein Metall der Gruppe VIII verfügt. Geeignete Oxid-Träger schließen Aluminiumoxid und Siliciumdioxid ein. Bevorzugt weist der saure Katalysator einen Oxid-Träger mit einer darin angeordneten innigen Zumischung eines Metalls der Gruppe VIII (bevorzugt Platin) und einem Metall-Promotor der Gruppe VIII auf, wie beispielsweise Rhenium, Zinn, Germanium, Kobalt, Nickel, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Kombinationen davon. Mehr bevorzugt weist der saure Katalysator einen Aluminiumoxid-Träger auf, Platin und Rhenium. Ein bevorzugter saurer Katalysator weist Platin und Zinn auf einem Aluminiumoxid-Träger auf.

[0050] Bevorzugt ist der saure Katalysator vor seiner Verwendung nicht vorsulfidiert worden, sofern die Gefahr einer Kontaminierung des bevorzugten monofunktionellen, nichtsauren Katalysators besteht. Andererseits wäre man in der Lage, einen vorsulfidierten Katalysator, wie beispielsweise Pt/Re-auf-Aluminiumoxid zu verwenden, wenn man sicher gehen könnte, dass er keine Schwefelverunreinigung des nichtsauren Katalysators aus dem Reformat oder dem Gas durch den sauren Katalysator erzeugt wird. Beispiele für bifunktionelle Katalysatoren schließen Platin-auf-saurem-Aluminiumoxid entsprechend der Offenbarung in der US-P-3 006 841 von Haensel ein; Platin-Rhenium-auf-saurem-Aluminiumoxid entsprechend der Offenbarung in der US-P-3 415 737 von Kluksdahl; Platin-Zinn-auf-saurem-Aluminiumoxid und Platin-Iridium mit Bismut auf einem sauren Träger entsprechend der Offenbarung in der US-P-3 878 089 von Wilhelm.

Bedingungen des Reformierens

[0051] Das Reformieren wird in beiden Reformieranlagen in Gegenwart von Wasserstoff bei einem Druck ausgeführt, der thermodynamisch zugunsten der Reaktion der Dehydrocyclisierung eingestellt ist, um unerwünschte Reaktionen des hydrierenden Crackens zu beschränken. Die verwendeten Drücke variieren bevorzugt von 101 kPa (absolut) (1 Atmosphäre) bis 3.447 kPa Überdruck (500 psig) und mehr bevorzugt von 345 bis 2.069 kPa Überdruck (50 bis 300 psig) und noch mehr bevorzugt von 276 bis 1.034 kPa Überdruck (40 bis 150 psig), wobei das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen bevorzugt 1 : 1 bis 10 : 1 und mehr bevorzugt von 2 : 1 bis 6 : 1 beträgt.

[0052] In dem Temperaturbereich von 400° bis 600°C läuft die Reaktion der Dehydrocyclisierung mit akzeptabler Geschwindigkeit und Selektivität ab. Wenn die Betriebstemperatur unterhalb von 400°C liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unzureichend und die Ausbeute dementsprechend für technische Zwecke zu gering. Wenn die Betriebstemperatur der Dehydrocyclisierung oberhalb von 600°C liegt, können störende Nebenreaktionen auftreten, wie beispielsweise das hydrierende Cracken und Verkoken, und können die Ausbeute wesentlich verringern. Es ist daher nicht ratsam, die Temperatur von 600°C zu überschreiten. Der bevorzugte Temperaturbereich (430° bis 550°C) für die Dehydrocyclisierung ist derjenige, bei dem der Prozess im Bezug auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators ein Optimum hat.

[0053] Der stündliche Volumendurchsatz von Kohlenwasserstoffen in der Reaktion der Dehydrocyclisierung liegt vorzugsweise zwischen 0,3 und 5.

Empfindlichkeit des monofunktionellen Reformierungskatalysators gegenüber Schwefel

[0054] Es ist festgestellt worden, dass der in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt verwendete nichtsaure, monofunktionelle Katalysator, nämlich Pt/L-Zeolith, besonders empfindlich gegenüber Schwefel ist. In der vorliegenden Erfindung enthält die Beschickung, die den bevorzugten monofunktionellen Katalysator kontaktiert, vorzugsweise weniger als 50 ppb Schwefel und mehr bevorzugt weniger als 10 ppb Schwefel. In der US-P-4 456 527 wird das überraschende Ergebnis offenbart, das, wenn der Schwefelgehalt der Beschickung auf ultraniedrige Mengen reduziert wird, nämlich unterhalb der in der Vergangenheit für die besonders gegenüber Schwefel empfindlichen Katalysator verwendeten Mengen, dass dann lange Durchläufe mit nicht-sauren L-Zeolith-Katalysatoren erreicht werden können. Insbesondere ist festgestellt worden, dass die Schwefelkonzentration in der Kohlenwasserstoffbeschickung zu dem L-Zeolith-Katalysator bei ultraniedrigen Mengen liegen sollte, um für den zur Anwendung gelangenden Katalysator eine verbesserte Stabilität/Aktivität zu erzielen.

[0055] In der vorliegenden Erfindung kommt es daher auf niedrige Deaktivierungsraten des Katalysators an. Ein ultraniedriger Schwefelgehalt in der Beschickung liefert einen Beitrag zum Erfolg der vorliegenden Erfindung.

Wasserstoffreinheit

[0056] Es ist festgestellt worden, dass die nichtsauren, monofunktionelle Reformieranlage Abgas von überraschend hoher Reinheit mit 88% bis 95 Mol% Wasserstoffgehalt und bevorzugt 90% bis 95% und mehr bevorzugt 92% bis 94% ohne irgendeine besondere Reinigung erzeugt. Eine bifunktionelle saure Reformieranla-

ge erzeugt ein Abgas mit einem Wasserstoffgehalt, der noch geringer ist als dieser und im Allgemeinen geringer ist als 88 Mol% Wasserstoff. Die mit hoher Trennleistung betriebenen Reformieranlagen erzeugen oftmals ein Abgas, das eine Wasserstoffreinheit von sehr viel weniger als 88 Mol% enthält.

[0057] Ohne an irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, ist der Unterschied der Reinheiten des Wasserstoffs wahrscheinlich auf das Vorhandensein mehrerer Reaktionen des hydrierenden Crackens zurückzuführen, die in der bifunktionellen Reformieranlage mindestens zum Teil auf die saure Komponente des bifunktionellen Katalysators zurückzuführen sind. Die in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende nichtsaure, monofunktionelle Reformieranlage verfügt, wenn überhaupt, über sehr geringe saure Stellen auf dem Katalysator. Ein solcher Katalysator führt überwiegend Reaktionen der Dehydrocyclisierung und Dehydrierung aus und verfügt über eine sehr viel geringere Aktivität des Crackens, als das bei bifunktionellen Katalysatoren der Fall ist. Der größte Teil der leichten Verunreinigungen wird von den Reaktionen des Crackens erzeugt. Man nimmt an, dass dieser Unterschied in der Katalysatorfunktionalität auf den Unterschied in der Wasserstoffreinheit des entsprechenden Wasserstoffgases zurückzuführen ist, das in den Strömen erzeugt wird.

[0058] In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die vorliegende Erfindung besonders von Vorteil dort, wo Wasserstoff aus einer nichtsauren, monofunktionellen Reformieranlage zu einer bifunktionellen Reformieranlage geschickt wird, die Xylole aufweisende C₈-Aromaten erzeugt. Die Beschickung zu der bifunktionellen Reformieranlage kann eine C₆-C₁₀-Fraktion sein, eine C₇-C₉-Fraktion, eine C₆-C₈-Fraktion und eine C₈-C₁₀-Fraktion oder irgendeine beliebige Variation davon unter bevorzugter Einbeziehung von C₈-Nichtaromaten. Um Xylole aus dem resultierenden Reformat zu erzeugen, die zur Verwendung als eine Beschickung für einen Reinigungsprozess von p-Xylol hoher Reinheit geeignet sind, werden besonders geringe Mengen von Nichtaromaten in dem Siedebereich der Xylole angestrebt. Eine Möglichkeit, eine derartige Fraktion von Xylole zu erzeugen, die arm an Nichtaromaten ist, ist ein Extraktionsprozess von Aromaten, wie beispielsweise UDEX oder "Sulfolane", um die Nichtaromaten von den Aromaten abzutrennen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Reformieranlage mit einer sehr hohen Trennleistung zu betreiben, z. B. um ein Reformat zu erzeugen, das eine Oktanzahl größer als 100 und bevorzugt größer als 102 hat. Bei sehr hoher Trennleistung hat der erzeugte Wasserstoff besonders hohe Reinheiten. Dieses ist wahrscheinlich auf stärkeres Cracken bei den sehr hohen Trennleistung erzeugenden leichten Komponenten zurückzuführen, die in das Abgas gelangen. Allerdings werden die Nichtaromaten im C₈-Siedebereich ebenfalls mit sehr hoher Trennleistung gecrackt und erzeugen so ein C₈-Aromatenprodukt, das arm an Nichtaromaten ist. Die Erzeugung von p-Xylol (PX) aus nichtextrahierten Xylole ist deshalb von Vorteil, weil es die Extraktionsstufe eliminiert und zu erheblichen Kosteneinsparungen führt. Die vorliegende Erfindung ist deshalb besonders vorteilhaft für das Erzeugen von PX unter Verwendung nichtextrahierter Xylole, weil man die bifunktionelle Reformieranlage bei sehr hohen Octanen betreiben kann, ohne die Wasserstoffreinheit einzubüßen, die den bifunktionellen Katalysator erreicht. Prozesse bekannter Ausführung würden entweder eine stark erhöhte Rückführungsrate erfordern oder eine stark verringerte Durchlaufänge des Katalysators in Folge des geringeren Molverhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff oder eine Kombination einer höheren Rückführungsrate und verringerten Durchlaufänge. Wie an anderer Stelle in der vorliegenden Patentanmeldung ausgeführt wird, erfordert ein Erhöhen der Rückführungsrate durch die geringere Wasserstoffreinheit eine erhöhte Verdichterleistung und führt zu einem höheren Energiebedarf (höhere Anlagenkosten). Außerdem werden mehr leichte Verunreinigungen über den Katalysator geführt, was zu einem Verkoken beiträgt. Die durch eine schnellere Teererzeugung hervorgerufene verringerte Durchlaufänge des Katalysators führt zu einer Herabsetzung des Molverhältnisses von Wasserstoff/Kohlenwasserstoff und erfordert eine häufigere Katalysator-Regenerierung/Erneuerung und führt schließlich zu höheren Katalysatorkosten und damit zusammenhängenden Kosten für die Stilllegungszeiten und das Auswechseln des Katalysators sowie zu anderen erhöhten Betriebskosten im Zusammenhang mit einer geringeren Leistung des Katalysators.

Parallele Split-Feed-Aromatisierung mit monofunktionellem und bifunktionellem Katalysator

[0059] Eine alternative Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zum Erzeugen von Benzol hoher Reinheit und von p-Xylol hoher Reinheit, worin der Schritt des Spaltens eines Naphtha-Beschickungsstroms in eine C₇-Leitfraktion und eine C₈-Schwerfraktion einbezogen ist und anschließendes separates Reformieren jeder Fraktion. Die leicht siedende Fraktion kann in Gegenwart eines nichtsauren, monofunktionellen Katalysators reformiert (aromatisiert) werden, während die hochsiedende Fraktion in Gegenwart eines sauren, bifunktionellen Katalysators reformiert (aromatisiert) werden kann.

[0060] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die hochsiedende Fraktion des Reformats eine überraschend hohe Konzentration an Aromaten haben, die mit Hilfe der Oktanzahl gemessen wird, speziell ein ROZ-Wert von 102 bis 108. Diese hohe Oktanzahl kann unter konventionellen Bedingungen des Reformierens erreicht werden. Das bedeutet, das Reformieren erfolgt bei Drücken zwischen 101 kPa (absolut) (1 Atmosphäre) bis 3.447 kPa Überdruck (500 psig) und mehr bevorzugt von 345 bis 2.069 kPa Überdruck (50 bis 300 psig) bei einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen von 1 : 1 bis 10 : 1 und mehr bevorzugt von

2 : 1 bis 6 : 1, sowie bei Temperaturen von 400° bis 600°C und bevorzugt 430° bis 550°C und einem stündlichen Volumendurchsatz zwischen 0,3 und 5.

[0061] Die C₈-Aromatenfraktion, die aus dem hochoktanigen, hochsiedenden Reformat resultiert ist besonders gut geeignet als Aufgabegut für die Erzeugung von p-Xylol. Wie an anderer Stelle der vorliegenden Patentanmeldung diskutiert wird, verfügt die mit einer hohen Trennleistung erzeugte C₈-Aromatenfraktion über einen geringen Gehalt an Nichtaromaten und kann einem Reinigungsprozess für p-Xylol (PX) zugeführt werden, ohne erst einer Flüssig/Flüssig-Extraktion zur Entfernung der Nichtaromaten unterworfen zu werden. Nichtaromaten sind im besten Fall unerwünschte Streckmittel in den PX-Trennprozessen und können sich in dem Desorptionsmittel der PX-Trennprozesse vom Adsorptionstyp aufbauen. Nichtaromaten können auch zu höheren Anlagekosten in Prozesses vom Kristallisationstyp führen, indem niedrigere Kristallisationstemperaturen erforderlich werden und damit eine stärkere Kühlung. Xylol-Isomerisierungsanlagen werden ebenfalls von hohen Konzentrationen an Nichtaromaten nachteilig beeinflusst. Das Cracken von Nichtaromaten in Xylol-Isomerisierungsanlagen erzeugt leichte Nebenprodukte und ein Verkoken. Nichtaromaten können ebenfalls unter Verdrängung der Xylole im Isomerisierungskreislauf Volumen beanspruchen.

[0062] Mit der vorliegenden Erfindung ist die Erzeugung eines Reformats von sehr hochoktanigen C₈-Aromaten möglich, das für die PX-Erzeugung besonders gut geeignet ist, während gleichzeitig auch die Rückführungsrate von Wasserstoffgas auf ein Minimum gebracht wird und/oder die Foulingrate des Katalysators auf ein Minimum gebracht wird. Prozesse bekannter Ausführung erfordern entweder eine stark erhöhte Gas-Rückführungsrate zu dem Katalysator, ohne in Folge der geringen Qualität des mit hohen Trennleistungen erzeugten Wasserstoffgases die Katalysatorwirkzeit zu opfern.

Schutz der monofunktionellen Reformieranlage vor Karburierung

[0063] Es wird angestrebt, dass die Metalloberflächen oder Oberflächen des Wärmeaustauschers, die mit den Kohlenwasserstoffen und den Aromaten bei Bedingungen erhöhter Temperaturen und bei ultraniedrigem Schwefelgehalt in Kontakt gelangen, aus einem Material gefertigt sind, das gegenüber einer Aufkohlung und Metallbestäubung mindestens so widerstandsfähig ist wie rostfreier Stahl 347 unter Bedingungen eines schwefelarmen Reformierens.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Metalloberflächen der Reformieranlage gefertigt sein aus (a) rostfreiem Stahl 347 oder einem Stahl, der über eine Beständigkeit gegen Karburierung und Metallbestäubung verfügt, die mindestens so groß ist wie die von rostfreiem Stahl 347; oder (b) die Ofenrohre können mit Hilfe eines Verfahrens behandelt werden, das ein Plattieren, Galvanisieren, Anstreichen oder Beschichten der Oberflächen zum Kontaktieren der Beschichtung umfasst, um für eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Karburierung und Metallbestäubung zu sorgen; oder (c) die Oberflächen können aus einem Keramikwerkstoff konstruiert sein oder mit einem solchen ausgekleidet sein. Mehr bevorzugt sind die Metalloberflächen aus einem rostfreien Stahl 300 gebaut, die mit einer intermetallischen Beschichtung auf den Oberflächen zum Kontaktieren der Beschickung versehen sind.

[0065] In einer der Ausführungsformen der Erfindung verfügen die Metalloberflächen der Reformieranlage über eine Metall enthaltende Beschichtung, Plattierung, Galvanisierung oder Anstrich, die auf mindestens einen Abschnitt der Oberfläche aufgebracht sind (bevorzugt mindestens 50%, mehr bevorzugt mindestens 75% und am meisten bevorzugt auf den gesamten Teil), die mit den Kohlenwasserstoffen bei Prozess Temperatur in Kontakt kommen. Nach dem Beschichten wird das Metall-beschichtete Reaktorsystem vorzugsweise erhitzt, um intermetallische und/oder Metallcarbide-Schichten zu erzeugen. Ein bevorzugtes metallbeschichtetes Reaktorsystem umfasst vorzugsweise ein Grundkonstruktionsmaterial (wie beispielsweise Kohlenstoffstahl, CR-Stahl oder einen rostfreien Stahl) mit einer oder mehreren darauf haftenden metallischen Schichten, die darauf aufgebracht sind. Beispiele für metallische Schichten schließen elementares Chrom und intermetallische Eisen-Zinn-Verbindungen ein, wie beispielsweise FeSn₂.

[0066] Der hierin verwendete Begriff "Metall enthaltende Beschichtung" oder "Beschichtung" soll Plattierungen einbeziehen, Galvanisierungen, Anstriche und andere Überzüge, die entweder elementare Metalle, Metalloxide, organometallische Verbindungen, Metalllegierungen, Mischungen dieser Komponenten und dergleichen enthalten. Das Metall/Die Metalle oder die Metallverbindungen sind bevorzugt Hauptbestandteil(e) der Beschichtung. Fließfähige Anstrichfarben, die aufgesprüht oder aufgestrichen werden können, sind ein bevorzugter Typ der Beschichtung. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der beschichtete Stahl wärmebehandelt, um intermetallische Verbindungen zu erzeugen, um so das Überzugsmetall mit dem Stahl reagieren zu lassen.

[0067] Besonders bevorzugt sind Metalle, die in Wechselwirkung mit dem Grundwerkstoff des Reaktorsystems stehen und vorzugsweise mit diesem reagieren, um eine zusammenhängende und haftende metallische und schützende Schicht bei Temperaturen unterhalb der Bedingungen der vorgesehenen Kohlenwasserstoffumwandlung zu erzeugen. Metalle, die unterhalb der Bedingungen oder bei den Bedingungen des Verfahrens zum Reformieren schmelzen sind besonders bevorzugt, da sie leichter eine vollständige Bedeckung des Un-

termaterials gewähren. Diese Metalle schließen solche ein, die ausgewählt sind unter: Antimon, Germanium, Arsen, Bismut, Aluminium, Gallium, Indium, Kupfer, Blei und Mischungen, intermetallische Verbindungen und Legierungen davon. Bevorzugte Metall enthaltende Beschichtungen weisen Metalle auf, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus: Zinn, Antimon, Germanium, Arsen, Bismut, Aluminium und Mischungen davon, intermetallischen Verbindungen und Legierungen dieser Metalle. Besonders bevorzugte Beschichtungen schließen Zinn-, Antimon- und Germanium enthaltende Beschichtungen ein. Diese Metalle werden zusammenhängende und haftende Schutzschichten bilden. Zinnbeschichtungen sind besonders bevorzugt, da sie sich leicht auf Stahl aufbringen lassen, kostengünstig sind und umweltfreundlich.

[0068] Vorzugsweise sind die Beschichtungen ausreichend dick, so dass sie die Grundmetallurgie vollständig bedecken und dass die resultierenden Schutzschichten über die Jahre des Betriebs intakt bleiben. Beispielsweise lassen sich Zinnanstriche bis zu einer (Nass) Dicke zwischen 0,00254 bis 1,27 mm (1 bis 6 mil) und bevorzugt zwischen 0,0127 bis 0,254 mm (etwa 2 bis 4 mil) aufbringen. In der Regel beträgt die Dicke nach dem Aushärten bevorzugt zwischen etwa 0,00254 bis 1,27 mm (0,1 bis 50 mil) und bevorzugt etwa 0,0127 bis 0,254 mm (0,5 bis 10 mil).

[0069] Metall enthaltende Beschichtungen können in einer Vielzahl von Wegen aufgebracht werden, die auf dem Gebiet gut bekannt sind, wie beispielsweise Elektroplattieren, chemische Dampfabscheidung und Sputtern, um nur einige wenige zu nennen. Bevorzugte Methoden zum Aufbringen der Beschichtungen schließen Streichen und Galvanisieren ein. Sofern ausführbar, wird die Beschichtung vorzugsweise in einer anstrichähnlichen Formulierung (hierin nachfolgend bezeichnet als "Anstrich") aufgebracht. Ein derartiger Anstrich lässt sich für die Oberflächen des Reaktorsystems aufspritzen, streichen, aufkratzen usw.

[0070] Eine bevorzugte Schutzschicht wird aus einem Metall enthaltenden Anstrich hergestellt. Vorzugsweise weist der Anstrich ein reaktionsfähiges Metall auf oder erzeugt dieses, das mit dem Stahl in Wechselwirkung tritt. Zinn ist ein bevorzugtes Metall und wird hierin exemplifiziert. Die Offenbarungen hierin im Zusammenhang mit Zinn sind allgemein anwendbar auf andere Metalle, wie beispielsweise Germanium. Bevorzugte Anstriche weisen eine Metallkomponente auf, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: eine mit Wasserstoff zersetzbare Metallverbindung, die beispielsweise eine organometallische Verbindung, feindisperses Metall und Metalloxid, bevorzugt ein Metalloxid, das bei den Temperaturen des Prozesses oder Ofenrohrs reduziert werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform wird durch den Aushärtungsschritt eine Metallschutzschicht erzeugt, die mit dem Stahl durch eine bindende Zwischenschicht verbunden ist, beispielsweise eine carbidreiche Bindschicht, wie sie in der US-P-5 674 376 beschrieben wurde. Die vorliegende Patentschrift beschreibt einige bevorzugte Formulierungen für Beschichtungen und Anstriche. Ein besonders bevorzugter Zinn-Anstrich enthält mindestens 4 Komponenten oder deren Äquivalente: (i) eine mit Wasserstoff zersetzbare Zinnverbindung, (ii) ein Lösemittelsystem, (iii) feindisperses Zinnmetall und (iv) Zinnoxid. Allgemein verwendbar als die mit Wasserstoff zersetzbare Zinnverbindung sind organometallische Verbindungen, wie beispielsweise Zinn-octanoat oder -neodecanoat. Die Komponente (iv), das Zinnoxid, ist eine Zinn enthaltende Verbindung, die die organometallische Zinnverbindung aufsaugen kann und zu metallischem Zinn reduziert werden kann. Die Anstriche enthalten bevorzugt feindisperse Feststoffe, um ein Absetzen auf ein Minimum zu halten. Um zu gewährleisten, dass metallisches Zinn zur Reaktion mit der Oberfläche, die beschichtet werden soll, bei möglichst niedriger Temperatur verfügbar ist, wird außerdem noch feindisperses Zinnmetall, die vorgenannten Komponente (iii), zugesetzt. Die Partikelgröße des Zinns ist vorzugsweise klein und beträgt beispielsweise eins bis fünf Mikrometer. Zinn bildet Metallstannide (z. B. Eisenstannide und Nickel/Eisenstannide), wenn es unter reduzierenden Bedingungen erhitzt wird, beispielsweise in Gegenwart von Wasserstoff.

[0071] In einer der Ausführungsformen kann ein Zinn-Anstrich verwendet werden, der Zinn(IV)-oxid, Zinnmetallpulver, Isopropanol und 20% "Tin Ten-Cem" enthält (hergestellt von der Mooney Chemical Inc., Cleveland, Ohio). 20% "Tin Ten-Cem" enthalten 20% Zinn als Zinn(II)-octanoat in Octansäure oder Zinn(II)-neodecanoat in Neodecansäure. Wenn Zinn-Anstriche in geeigneten Dicken aufgebracht werden, führt ein Erhitzen unter reduzierenden Bedingungen zu einer Wanderung des Zinns, um kleine Bereiche abzudecken (z. B. Schweißen), die nicht gestrichen worden waren. Damit wird das Grundmetall vollständig überzogen.

[0072] Eine zusätzliche Information über die Zusammensetzung von Zinn-Schutzschichten wird in der US-P-5 406 014 von Heyse et al. offenbart. Hierin wird gelehrt, dass eine Doppelschicht gebildet wird, wenn Zinn auf einen chromreichen und Nickel enthaltenden Stahl aufgebracht wird. Es werden sowohl eine innere, chromreiche Schicht als auch eine äußere Stannit-Schicht erzeugt. Die äußere Schicht enthält Nickelstannide. Wenn ein Zinn-Anstrich auf rostfreien Stahl 304 aufgebracht wird und bei etwa 649°C (1.200°F) erhitzt wird, resultiert eine chromreiche Stahlschicht, die etwa 17% Chrom und weitgehend kein Nickel enthält und mit rostfreiem Stahl der Qualität 430 vergleichbar ist.

[0073] Ebenfalls in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Zinn/Eisen-Anstriche. Ein bevorzugter Zinn/Eisen-Anstrich enthält verschiedene Zinn-Verbindungen, denen Eisen bis zu Mengen von einem Drittel des Gewichts von Fe/Sn zugesetzt werden. Der Zusatz von Eisen kann beispielsweise in Form von Fe₂O₃ erfolgen. Der Zusatz von Eisen zu einem Zinn enthaltenden Anstrich wird bemerkenswerte Vorteile vermitteln und speziell: (i) der Zusatz sollte die Reaktion des Anstriches zur Erzeugung von Eisenstanniden erleichtern

und dadurch als Flussmittel wirken; (ii) er sollte die Nickelkonzentration in der Stannidschicht verdünnen, wodurch eine Schicht mit besserem Schutz gegen Verkoken gewährt wird; und (iii) er sollte zu einem Anstrich führen, der den Eisenstanniden selbst dann den Antiverkockungsschutz vermittelt, wenn die darunter liegende Oberfläche nicht gut reagiert.

[0074] Einige der Beschichtungen, wie beispielsweise der vorstehend beschriebene Zinn-Anstrich, werden vorzugsweise z. B. durch Wärmebehandlung ausgehärtet. Die Härtungsbedingungen hängen von der speziellen Metallbeschichtung und den Härtungsbedingungen ab, die ausgewählt wurden, um so eine haftende Schutzschicht zu erzeugen. Die Gas-Durchsatzraten und Kontaktzeit hängen von der zur Anwendung gelangenden Härtungstemperatur, dem Beschichtungsmetall und den speziellen Komponenten der Beschichtungszusammensetzung ab.

[0075] Die aufgetragenen Materialien werden bevorzugt unter Abwesenheit von Sauerstoff gehärtet. Sofern sie nicht bereits in metallischem Zustand vorliegen, werden sie vorzugsweise in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen gehärtet. Die Härtungsbedingungen hängen von dem Beschichtungsmetall ab und werden so ausgewählt, dass sie eine zusammenhängende und nicht unterbrochene Schutzschicht bilden, die an dem Stahlsubstrat haftet. Die resultierende Schutzschicht ist in der Lage, wiederholten Temperatur-Wechselbehandlungen zu widerstehen und wird in der Reaktionsumgebung nicht abgebaut. Bevorzugte Schutzschichten sind auch in Reaktorsystemen verwendbar, die oxidierenden Umgebungen ausgesetzt sind, wie beispielsweise solche im Zusammenhang mit dem Koksabbrennen.

[0076] Im Allgemeinen erfolgt das Kontaktieren des Reaktorsystems, das über eine Metall enthaltende Beschichtung, Anstrich, Plattierung, Galvanisierung oder anderen Überzug verfügt, der auf einem Teil davon aufgetragen ist, mit Wasserstoff für eine Zeitdauer und bei einer Temperatur, die ausreichend sind, um eine metallische Schutzschicht zu erzeugen. Diese Bedingungen lassen sich mühelos ermitteln. Beispielsweise können beschichtete Probestücke in Gegenwart von Wasserstoff in einer einfachen Testapparatur erhitzt werden; die Erzeugung der Schutzschicht kann unter Anwendung der petrographischen Analyse ermittelt werden.

[0077] Vorzugsweise führen diese Härtungsbedingungen zu einer Schutzschicht, die fest mit dem Stahl verbunden ist. Dieses kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass die aufgetragene Beschichtung bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet wird. Metall oder Metallverbindungen, die in dem Anstrich, der Galvanisierung, der Plattierung oder den anderen Überzügen enthalten sind, werden vorzugsweise unter Bedingungen ausgehärtet, die wirksam sind, um schmelzflüssige Metalle und/oder Verbindungen zu erzeugen. Daher werden Germanium- und Antimon-Anstriche bevorzugt zwischen 538°C und 760°C (1.000° und 1.400°F) gehärtet. Zinn-Anstriche werden bevorzugt zwischen 482° und 593°C (900° und 1.100°F) gehärtet. Das Härten erfolgt bevorzugt über eine Dauer von mehreren Stunden und oftmals bei Temperaturen, die im Verlaufe der Zeit erhöht werden. Das Vorhandensein von Wasserstoff ist besonders dann vorteilhaft, wenn der Anstrich reduzierbarer Oxide und/oder Sauerstoff enthaltende organometallische Verbindung enthält. Als Beispiel für eine geeignete Anstrichhärtung bei einem Zinn-Anstrich wird das System, das gestrichene Anteile enthält, mit strömendem Stickstoff unter Druck gesetzt, gefolgt von der Zugabe eines Wasserstoff enthaltenden Stroms. Die Reaktor-Eintrittstemperatur kann bis 427°C (800°F) mit einer Rate von 28°... 56°C/h (50°... 100°F/hr) erhöht werden. Danach kann die Temperatur bis zu einem Wert von 510° bis 524°C (950° bis 975°F) bei einer Rate von 28°C/h (50°F/hr) erhöht und in diesem Bereich für etwa 48 Stunden gehalten werden.

Beispiele

Beispiel 1

[0078] Es wurde eine C₈+ -Naphthabeschickung aus einem C₆-C₁₀-Naphtha mit breitem Siedebereich zum Reformieren über einen bifunktionellen sauren Katalysator hergestellt. Die Beschickungszusammensetzung der C₈+ -Beschickung und einiges von ihren Eigenschaften sind wie folgt:

| | |
|------------------------------|-------|
| C-Zahl, Verteilung, Gew. % | |
| C ₆ | 0,05 |
| C ₇ | 9,01 |
| C ₈ | 43,33 |
| C ₉ | 31,92 |
| C ₁₀ | 15,13 |
| C ₁₁₊ | 0,56 |
| Paraffine, Gew. % | 65,13 |
| Naphthene, Gew. % | 15,73 |
| Aromaten, Gew. % | 14,94 |
| Olefine, Gew. % | 0,00 |
| nichtklassifiziert | 4,20 |
| ASTM D-86 ⁽¹⁾ , F | |
| LV % 0 | 239 |
| 10 | 245 |
| 50 | 275 |
| 90 | 326 |
| 100 | 363 |
| API-Dichte | 57,9 |

⁽¹⁾ durch Gaschromatographie simuliert D-86

Beispiel 2

[0079] Es wurde ein kommerziell verfügbarer saurer, bifunktionaler Reformierungskatalysator, chloriertes Pt/Sn-auf-Aluminiumoxid, in einen Reaktor mit einem Durchmesser von 25,4 mm (1 inch) geladen. Die Gesamtladung des Katalysators betrug 49,5 g. Der Reaktor war Teil einer großen Anlage, die ausgestattet war mit einem Rückführungsgas-Verdichtersystem, Niedertemperatur-Trennanlage und einem Debutanisierer. Die Beschickung aus Beispiel 1 wurde über die Katalysatorladung geleitet. Die Arbeitsbedingungen: Überdruck von 75 psig, stündlicher Volumendurchsatz von 1 h⁻¹, ein Molverhältnis der Beschickung von Wasserstoff/Kohlenwasserstoff (H₂/HC) von 3/1 und eine mittlere Reaktortemperatur von 506°C (943°F). Der Wasserstoffpartialdruck am Reaktoreinlass betrug 409 kPa (absolut) (59,3 psia). Die Zusammensetzung des Abgases aus der Trennanlage bei einem Betrieb der Trennanlage bei 19°C (67°F) war wie anschließend gezeigt. Ein Teil des Abgases aus der Trennanlage wurde zum Reaktor zurückgeführt und ein Teil überschritt als Nettogas den Kontrolldruck des Reaktorsystems.

Zusammensetzung des Rückführungsgases in Mol%

| | |
|-------------------|------|
| Wasserstoff | 84,9 |
| Kohlenwasserstoff | 15,1 |

Beispiel 3

[0080] Beispiel 2 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass die mittlere Reaktortemperatur bis 516°C (960°F) erhöht wurde. In diesem Fall hatte das Rückführungsgas eine geringere Wasserstoffreinheit als das von Beispiel 2, wie nachstehend gezeigt ist.

Zusammensetzung des Rückführungsgases in Mol%

| | |
|-------------------|------|
| Wasserstoff | 80,5 |
| Kohlenwasserstoff | 19,5 |

Beispiel 4

[0081] Es wurde ein C₆-C₇-Naphtha mit einem Gehalt von 75% C₆ und 24% C₇ mit einer API-Dichte von 73,0 in der gleichen Weise bearbeitet, wie in Beispiel 2 beschrieben wurde mit der Ausnahme, dass der in den Reaktor geladene Katalysator ein nichtsaurer, monofunktionaler Aromatisierungskatalysator war. Die Beschickung enthielt 4,1 Gew.% Aromaten mit dem Rest an Paraffinen und Naphthenen. Bei dem Katalysator handelte es sich um einen Pt enthaltenden K/Ba-L Zeolith (Warenzeichen AROMAX). Der Druck am Reaktoreinlass betrug 75 psig (Überdruck), die mittlere Reaktortemperatur 482°C (900°F) und die H₂/HC-Beschickung hatte ein Molverhältnis von 5,0/1. Die Zusammensetzung des Rückführungsgases bei der mit 36°C (96°F) betriebenen Trennanlage war wie folgt:

Zusammensetzung des Rückführungsgases in Mol%

| | |
|-------------------|------|
| Wasserstoff | 93,7 |
| Kohlenwasserstoff | 6,3 |

[0082] Sofern die Trennanlage bei 16°C (60°F) betrieben wurde, würde, wäre die Wasserstoffreinheit des Rückführungsgases etwa 95%.

Beispiel 5

[0083] Es wurde ein C₆-C₁₀-Naphtha mit breitem Siedebereich zunächst destilliert, um eine C₆-C₇-Überkopffraktion und eine C₈₊-Bodenfraktion zu ergeben. Die C₈₊-Bodenfraktion wurde in Beispiel 1 beschrieben und die C₆-C₇-Fraktion in Beispiel 4 beschrieben.

[0084] Die C₈₊-Fraktion wurde wie in Beispiel 2 reformiert und die C₆-C₇-Fraktion wie in Beispiel 4 aromatisiert. **Fig. 1** sowie die detaillierte Beschreibung von **Fig. 1** zeigen die Gesamtstoffbilanz bei Verarbeitung von 25,755 BPOD des C₆-C₁₀-Naphthas entsprechend der vorstehenden Beschreibung. Man beachte, dass das für die Abgabe von dem nichtsauren Aromatisierungskatalysator verfügbare Nettogas 6,624 kg/h (14,604 lb/hr) betrug, während das aus dem Pt/Sn-Reformierungskatalysator 10,137 kg/h (22,349 lb/hr) betrug. Man beachte ebenfalls, dass das aus dem nichtsauren Aromatisierungskatalysator kommende Gas eine Wasserstoffreinheit von 93,7% hatte, während das aus dem Pt/Sn-Reformierungskatalysator eine Wasserstoffreinheit von 84,9% hatte.

Beispiel 6

[0085] Dieses Beispiel beschreibt die entscheidende Ausführungsform der Erfindung. Es wurde ein C₆-C₁₀-Naphtha mit breitem Siedebereich entsprechend der Beschreibung in Beispiel 5 bearbeitet. Das C₆-C₁₀-Naphtha mit breitem Siedebereich wurde destilliert, um eine C₆-C₇-Überkopffraktion und eine C₈₊-Bodenfraktion zu ergeben. Die C₆-C₇-Fraktion wurde über einen nichtsauren, monofunktionalen Katalysator entsprechend der Beschreibung in Beispiel 4 aromatisiert und die C₈₊-Fraktion über einen bifunktionalen sauren Reformierungskatalysator entsprechend der Beschreibung in Beispiel 2 reformiert. Um den Vorteil der höheren Wasserstoffreinheit (93,7%) als Nettogas von dem monofunktionalen Aromatisierungskatalysator im Vergleich zur geringeren Wasserstoffreinheit (84,9%) als Nettogas von dem bifunktionalen Reformierungskatalysator zu nutzen und die Katalysatorwirksamkeit des bifunktionalen Reformierungskatalysators noch weiter zu erhöhen wurde das Nettogas mit 6,624 kg/h (14,604 lb/hr) aus dem monofunktionalen nichtsauren Aromatisierungskatalysator dem Rückführungsgas des bifunktionalen Reformierungskatalysators zugesetzt, wodurch eine gleiche Menge des Rückführungsgases geringerer Wasserstoffreinheit ersetzt wurde. Diese Verdrängung ist erforderlich, um die Stoffbilanz aufrecht zu erhalten. Damit beträgt der Nettogasausstoß aus dem bifunktionalen Reformierungskatalysator 16,762 kg/h (36,953 lb/hr) entsprechend der Darstellung in **Fig. 2** sowie nach der detaillierten Beschreibung von **Fig. 2**. Das Rückführungsgas zu dem bifunktionalen Reformierungskatalysator beträgt noch immer wie in Beispiel 2 13,764 kg/h (30,345 lb/hr), jedoch wurde aufgrund des Zusatzes des Wasserstoffgases höherer Reinheit aus dem monofunktionalen Aromatisierungsprozess die Wasserstoffreinheit des Rückführungsgases zum bifunktionalen Reformierungskatalysator jetzt von 84,9% auf 90,1% erhöht. Diese erhöhte Reinheit des Rückführungsgases wandelt sich zu einer Erhöhung des Molverhältnisses der H₂/HC-Beschickung von 3/1 (wie in Beispiel 2) zu 4/1 um. Was noch wichtiger ist, der Wasserstoffpartialdruck wird von 409 kPa (absolut) (59,3 psia) entsprechend Beispiel 2 erhöht auf 455 kPa (absolut) (66 psia). Dieses stellt eine Erhöhung um 11,3% des Wasserstoffpartialdruckes dar und sollte zu einer wesentlichen Erhöhung der Wirksamkeit des bifunktionalen sauren Reformierungskatalysators führen. In der Fachwelt ist gut bekannt, dass eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes die Wirksamkeit des Reformierungskatalysators (bifunktional, sauer) oder Aromatisierungskatalysators (monofunktional, nichtsaure) erhöht.

Beispiel 7

[0086] Dieses Beispiel beschreibt eine weitere Ausführungsform der Erfindung, worin eine Erhöhung der Katalysatorwirkzeit des bifunktionellen sauren Reformierungskatalysators nicht angestrebt wird, die Aufgabe jedoch darin besteht, ein konstantes Molverhältnis der H₂/HC-Beschickung aufrecht zu halten, d. h. einen konstanten Wasserstoffpartialdruck. Der Betrieb in dieser Betriebsart führt zu einer Verringerung des Elektroenergiebedarfs zum Betrieb des Rückführungsverdichters. In diesem Beispiel erfolgte der Betrieb entsprechend der Beschreibung in Beispiel 6, wobei jedoch das Ziel darin bestand, das gleiche Molverhältnis der H₂/HC-Beschickung von 3/1 für den bifunktionellen Reformierungskatalysator wie in Beispiel 2 aufrecht zu erhalten. Dieses kann dadurch erzielt werden, dass die Rückführungsgasrate zu dem bifunktionellen Reformierungskatalysator von 13,764 kg/h (30,345 lb/hr) wie in Beispiel 6 und nach Zugabe des Gases höherer Reinheit aus dem monofunktionellen Aromatisierungskatalysator auf 8,367 kg/h (18,445 lb/hr) (Wasserstoffreinheit von 90,1%) zu senken. Diese Herabsetzung von 5,398 kg/h (11,900 lb/hr) von 13,764 kg/h (30,345 lb/hr) bis auf 8,367 kg/h (18,445 lb/hr) stellt eine Verringerung des Gas-Massedurchsatzes des Rückführungsgases von 39,3% dar. Da der Leistungsbedarf des Rückführungsverdichters direkt proportional dem Massedurchsatz ist, führt ein Betrieb in dieser Betriebsart zu einer Verringerung des Leistungsbedarfs von 39,3% und somit zu einer Verringerung des Energiebedarfs oder der Elektroenergiekosten von 39,3%. Tatsächlich beträgt die Einsparung an Elektroenergie mehr als 39,3%, da die Gesamtdurchsatzrate (d. h. Rückführungsgas-Durchsatz plus Kohlenwasserstoffbeschickung) zu dem Reaktorsystem um 6,9% niedriger ist. Aufgrund der niedrigeren Gesamtdurchsatzrate zu dem Reaktorsystem ist der Druckabfall durch das System geringer, was zu einem höheren Druck an der Ansaugseite des Verdichters führt und damit zu einem geringeren Verdichtungsverhältnis. Dieses geringere Verdichtungsverhältnis setzt den Leistungsbedarf weiter herab. Das Verdichtungsverhältnis ist das Verhältnis des Verdichterausstoßes zum Ansaugdruck in "psia" ((Absolutdruck)). Die adiabatische Verdichterleistung (in HP) wird aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$HP = W \cdot (k / (k - 1)) \cdot RT_1 / (550) \cdot ((P_2 / P_1)^{(k-1)/k} - 1)$$

worin sind:

W Gewicht des Gases in/sec

k c_p/c_v Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und Volumen

R Gaskonstante – ft-lb/Mol-(°R)

T₁ Ansaugtemperatur (°R)

P₁ Ansaugdruck (psia, Absolutdruck)

P₂ Ausstoßdruck (psia, Absolutdruck)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reformieren von Kohlenwasserstoffen in zwei parallel betriebenen Reformierungszonen, umfassend:

(a) Reformieren von C₆-C₇-Fraktion aufweisenden Kohlenwasserstoffen über einem monofunktionellen, nicht-sauren Aromatisierungskatalysator bei Reformierungsbedingungen, um ein Reformat zu erzeugen, das Benzol und ein Gas aufweist, wobei das Gas Wasserstoff mit einer Wasserstoffreinheit von mindestens 88 Mol% aufweist; und

(b) Zuführen mindestens eines Teils des Wasserstoff aufweisenden Gases und einer C₈+ -Fraktion aufweisenden Kohlenwasserstoffbeschickung zu einer bifunktionellen Reformieranlage unter Reformierungsbedingungen, um ein aromatisches C₈-Produkt zu erzeugen, das Xylole aufweist.

2. Verfahren zum Reformieren einer vollsiedenden Kohlenwasserstoffbeschickung, umfassend:

(a) Trennen der Kohlenwasserstoffbeschickung in eine C₅-Fraktion, eine C₆-C₇-Fraktion und eine C₈+ -Fraktion;

(b) die C₆-C₇-Fraktion bei erhöhten Temperaturen einer katalytischen Aromatisierung in einer ersten Reformieranlage in Gegenwart von Wasserstoff und unter Verwendung eines nichtsauren Katalysators unterziehen, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist sowie einen nichtsauren Zeolith, um einen ersten Reformatstrom zu erzeugen, der Benzol aufweist und einen Wasserstoff aufweisenden ersten Gasstrom; sowie

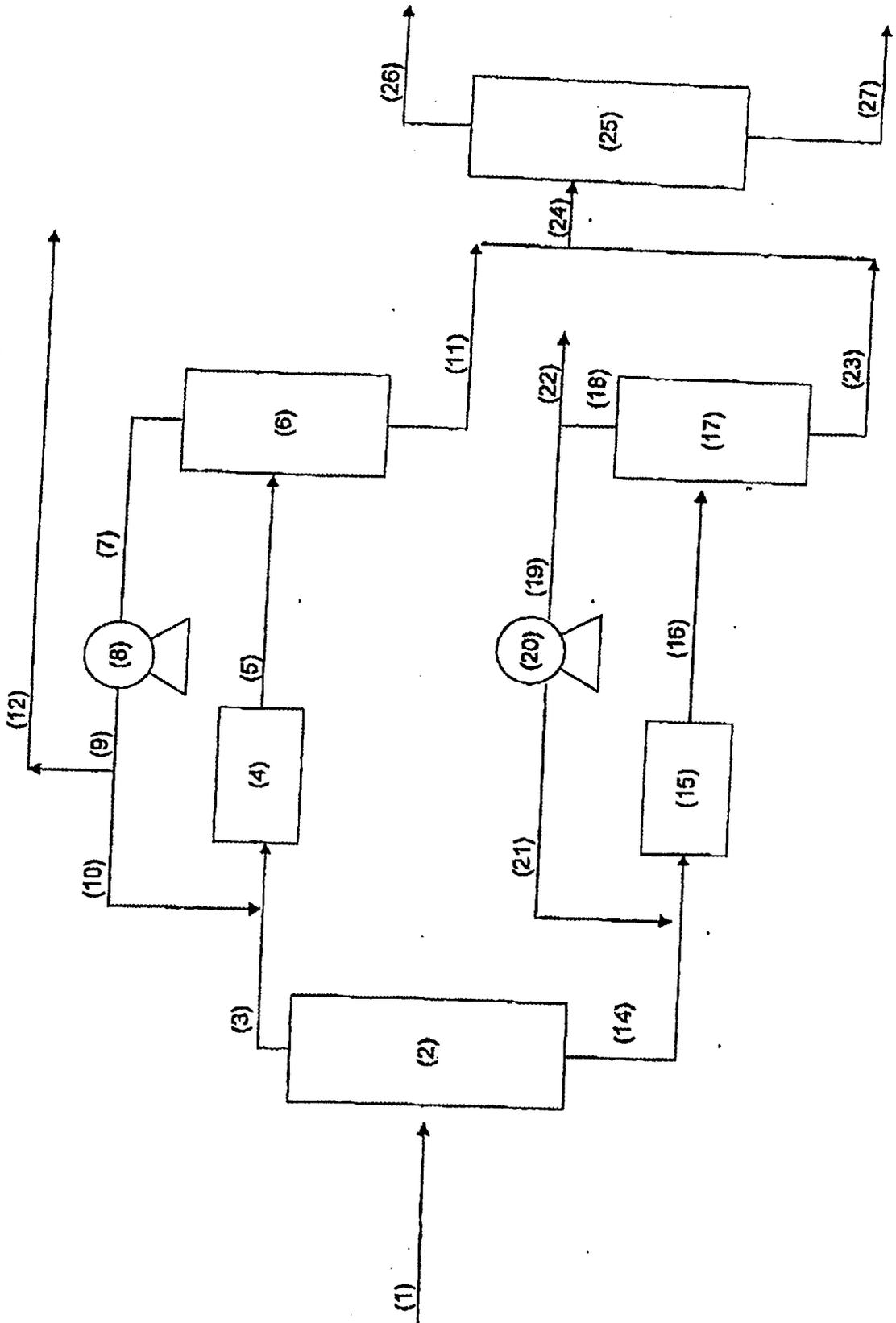
(c) die C₈+ -Fraktion in Gegenwart einer Wasserstoffbeschickung einer katalytischen Aromatisierung bei erhöhten Temperaturen in einer zweiten Reformieranlage unterziehen und einen sauren Katalysator verwenden, der mindestens ein Metall der Gruppe VIII aufweist und einen Träger, um einen zweiten Reformatstrom zu erzeugen, der C₈-Aromaten, einschließlich Xylole, aufweist und einen zweiten, Wasserstoff aufweisenden Gasstrom; wobei mindestens ein Teil des ersten Gasstroms der zweiten Reformieranlage zugeführt wird, um mindestens einen Teil der Wasserstoffbeschickung bereitzustellen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem der erste Gasstrom mindestens 90 Mol% Wasserstoff aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem weitgehend die gesamte Wasserstoffbeschickung zur katalytischen Aromatisierung der C₈+Fraktion den ersten Gasstrom aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem der erste Gasstrom mindestens 92 Mol% Wasserstoff aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem das nichtsaure Zeolith ein großporiges Zeolith mit eindimensionaler Kanalstruktur ist.
7. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem das nichtsaure Zeolith ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Zeolith L, ZSM-10 und Mordenit.
8. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem der nichtsaure Katalysator ein Metall der Gruppe VIII aufweist, das Platin ist.
9. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem der nichtsaure Zeolith Zeolith L ist.
10. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem der saure Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Platin-Zinn-auf-Aluminiumoxid, Platin-Rhenium-auf-Aluminiumoxid, Platin-auf-Aluminiumoxid und Platin-Iridium-auf-Aluminiumoxid und Pt-Cs-auf-β-Zeolith.
11. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem der nichtsaure Katalysator Platin-auf-Zeolith L aufweist.
12. Verfahren zum Reformieren von Kohlenwasserstoffen in zwei Reformierungszonen, umfassend:
 - (a) Reformieren von C₆+Fraktion aufweisenden Kohlenwasserstoffen über einem monofunktionellen, nichtsauren Aromatisierungskatalysator bei Reformierungsbedingungen, um ein Reformat zu erzeugen, das Benzol und ein Gas aufweist, wobei das Gas Wasserstoff mit einer Wasserstoffreinheit von mindestens 88 Mol% aufweist; und
 - (b) Zuführen mindestens eines Teils des Wasserstoff aufweisenden Gases und einer Naphtha aufweisenden Kohlenwasserstoffbeschickung zu einem bifunktionellen Reformierungskatalysator unter Reformierungsbedingungen, um ein zweites Reformat zu erzeugen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei welchem der monofunktionelle, nichtsaure Aromatisierungskatalysator Platin-L Zeolith ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem der bifunktionelle Reformierungskatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Platin-Zinn-auf-Aluminiumoxid, Platin-Rhenium-auf-Aluminiumoxid, Platin-auf-Aluminiumoxid, Platin-Iridium-auf-Aluminiumoxid und Pt-Cs-auf-β-Zeolith.
15. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Wasserstoff aufweisende Gas mindestens 90 Mol% Wasserstoff enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Wasserstoff aufweisende Gas mindestens 92 Mol% Wasserstoff enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die erste Reformieranlage und die zweite Reformieranlage einen gemeinsamen Rückführungsverdichter teilen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Figur 1

zweistufige Spli-Feed-Aromatisierung



Figur 2
zweistufige Spli-Feed-Aromatisierung

