



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 363 T2** 2005.05.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 949 317 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 363.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 400 568.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.03.1999**

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

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C10G 45/58**
C10G 65/08

(30) Unionspriorität:

9803958 31.03.1998 FR

(73) Patentinhaber:

TotalfinaElf France, Puteaux, FR

(74) Vertreter:

**PAe Splanemann Reitzner Baronetzky
Westendorp, 80469 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Fersing, Marc, 59380 Bergues, FR; Nascimento,
Pedro, 76620 Le Havre, FR**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Isomerisation von Benzinen mit erhöhtem Benzolgehalt**

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 Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Isomerisation von Benzinen mit erhöhtem Benzolgehalt.

[0002] In an sich bekannter Weise macht die Erdölindustrie von sogenannten Verfahren zur Isomerisation von Benzinen Gebrauch, die eine Erhöhung des Oktanwerts dieser Benzine durch Umwandlung der in ihnen enthaltenen linearen Paraffine in verzweigte oder Isoparaffine bezwecken. Im Allgemeinen ist die zu bearbeitende Charge mehrheitlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sowie aus kleineren Anteilen von Kohlenwasserstoffen mit vier oder sieben Kohlenstoffatomen und Benzol, das bekanntlich verhältnismäßig schwierig von den anderen Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen abzutrennen ist.

[0003] Zur Durchführung der Isomerisationsreaktion wird die zu behandelnde Charge zumeist mit Wasserstoff und einer eventuellen Rückführkomponente gemischt und sodann wenigstens einem Reaktionsgefäß zugeleitet, das einen geeigneten Katalysator in festem Bett enthält. Die in diesem Reaktionsgefäß herrschende Temperatur liegt üblicherweise zwischen 120 und 190°C. Am Ausgang des (oder der) Isomerisationsreaktionsgefäße(s) werden die Austrittsprodukte einer oder mehreren Trennsäulen zugeführt. Häufig werden die Isoparaffine dann von den nicht isomerisierten Paraffinen abgetrennt: Erstere werden im Prinzip dem Benzinpool zugeführt, um als Grundstoffe für die Formulierung der Brennstoffe zu dienen, während letztere schließlich in den Reaktionsbehälter rückgeführt werden, um dort umgewandelt zu werden.

[0004] Es ist ebenfalls bekannt, dass unter den Bedingungen der Isomerisationsreaktion das in der Charge vorliegende Benzol infolge der Gegenwart des Wasserstoffs und der Wasserstoff erzeugenden Übergangsmetalle, welche in die Zusammensetzung der Isomerisationskatalysatoren eingehen, hydriert wird. Dies hat in dem stromaufwärtigen Teil des Isomerisations-Reaktionsbehälters infolge des exothermen Charakters dieser Reaktion eine Freisetzung beträchtlicher Wärme zur Folge, was den Wirkungsgrad der Isomerisationsreaktion beeinträchtigt.

[0005] Aus diesem Grund wird gewöhnlich mit zwei Isomerisations-Reaktionsbehältern gearbeitet: Der erste Reaktionsbehälter, in welchem neben der Isomerisation der Paraffine die Hydrierung der in der Charge vorliegenden Benzolspuren stattfindet, arbeitet bei einer leicht höheren Temperatur als der zweite Reaktionsbehälter, in welchem die eigentliche Isomerisationsreaktion beendet wird. Tatsächlich ist von einem kinetischen Standpunkt aus gesehen die Isomerisationsreaktion der Paraffine langsamer als die Hydrierungsreaktion des Benzols. Außerdem ist die in dem zweiten Reaktionsbehälter herrschende niedrigere Temperatur thermodynamisch vorteilhaft für die Bildung der gewünschten verzweigten Produkte.

[0006] Indessen bleibt der Benzolgehalt der Isomerisationschargen verhältnismäßig begrenzt. Tatsächlich geht eine allgemein zugrundegelegte Regel davon aus, dass eine Erhöhung des Benzolgehalts um 1% in der zu behandelnden Charge eine Erhöhung der Temperatur um 10°C im Inneren des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters mit sich bringt. Da bekannt ist, dass die anderen Reaktionen als die Benzolhydrierung schon für sich eine Temperaturerhöhung in der Größenordnung von 15°C hervorrufen, muss der Benzolgehalt der in diesen Reaktionsbehälter eintretenden Charge dann auf 4% begrenzt werden. Über diesen Gehalt hinaus ist die in dem Reaktionsbehälter herrschende Temperatur zu hoch, was auf Dauer nicht nur den Katalysator schädigt, sondern auch die für den Betrieb bei einer begrenzten Temperatur ausgelegte Anlage bzw. Einheit. Außerdem kommt es bei erhöhter Temperatur zu unerwünschten Sekundärreaktionen, wie beispielsweise dem Wasserstoff-Cracking der Charge.

[0007] Jedoch erscheint es erwünscht, in der Isomerisationseinheit Chargen mit einem Benzolgehalt von wesentlich mehr als den allgemein zugelassenen 4% behandeln zu können.

[0008] Tatsächlich besteht angesichts des kanzerogenen Charakters von Benzol die Tendenz, in den aktuellen Normen immer strengere Beschränkungen des Gehalts dieser Verbindung in den Kraft- bzw. Treibstoffen vorzuschreiben.

[0009] Eine sinnvolle Lösung besteht also darin, in der Isomerisationseinheit außer den herkömmlichen Chargen benzolreiche Benzinfraktionen zuzulassen, wie beispielsweise bestimmte Benzinfraktionsabzüge aus den Reformierungseinheiten oder katalytischem Cracking: Das in diesen Fraktionsabzügen vorliegende Benzol wird so in der Isomerisationseinheit hydriert, und dieser Vorgang gestattet letztendlich eine deutliche Verringerung des Benzolgehalts der genannten Fraktionsabzüge vor ihrer Zuleitung zu dem "Benzinpool", ein Aus-

druck, mit dem die Gesamtheit der für die Herstellung der Erdölzeugnisse verwendeten Grundstoffe bezeichnet wird.

[0010] Dieser Bedarf für die der Behandlung von mehr Benzol bei der Isomerisation kollidiert jedoch mit der Einschränkung, welche mit der in dem ersten Reaktionsbehälter herrschenden Temperatur verbunden ist. Es bleibt tatsächlich unerlässlich, diese Temperatur auf einem mittleren Wert in der Größenordnung von 180°C zu halten, einer Temperatur, jenseits welcher die Hydrocracking-Reaktionen beginnen, die sehr stark exotherm sind.

[0011] Um diese Einschränkung zu überwinden, wird in der US-Patentschrift 5 003 118 vorgeschlagen, stromaufwärts des oder der eigentlichen Isomerisations-Reaktionsgefäße(s) einen Reaktionsbehälter zur Vorbehandlung der Charge vorzusehen, der spezifisch für die Hydrierung des in dieser Charge vorliegenden Benzols bestimmt ist. Auf diese Weise steht es frei, in der Einheit Chargen mit höherem Benzolgehalt zu behandeln. Diese Lösung weist jedoch durch die erforderliche Konstruktion zusätzlicher Vorrichtungen den Nachteil erhöhter Gestehungskosten auf. Außerdem ist sie in keiner Weise flexibel, insofern der Hydrierungs-Reaktionsbehälter im Fall einer Charge mit geringem Benzolgehalt von keinerlei Nutzen ist.

[0012] Die vorliegende Erfindung bezweckt daher die Schaffung eines Verfahrens zur Isomerisation von Benzinen mit erhöhtem Benzolgehalt, das in einfacher und kostengünstiger Weise eine Abhilfe gegen die im Stand der Technik aufgetretenen Probleme gestattet.

[0013] Die vorliegende Erfindung bezweckt auch die Schaffung eines besonders flexiblen Isomerisationsverfahrens, das eine rasche Anpassung an unterschiedliche zur Behandlung nach dem Verfahren vorgesehene Chargen gestattet.

[0014] Zu diesem Zweck ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Isomerisation einer kohlenwasserstoffhaltigen Charge, welche eine substantielle Menge paraffinischer Kohlenwasserstoffe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und einen Gehalt an Benzol größer oder gleich 2 Gew.-% enthält, bei welchem die zu behandelnde Charge in Gegenwart von Wasserstoff bei einem Gesamtdruck größer oder gleich $10 \cdot 10^5$ Pa (10 bar) und bei einer mittleren Temperatur im Bereich zwischen 100 und 200°C wenigstens einen Reaktionsbehälter durchsetzt, welcher einen Katalysator für die Isomerisation paraffinischer Kohlenwasserstoffe enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in den stromaufwärtigen Teil der Reaktionszone ein Zusatzströmungsmittel eingeführt wird, das sich bei 40°C und unter atmosphärischem Druck ($1,0134 \cdot 10^5$ Pa) in gasförmigem Zustand befindet und eine Dichte kleiner oder gleich der von Normal(n)-Pentan bei Betrachtung unter den selben Bedingungen besitzt, wobei das Zusatzströmungsmittel wenigstens 98 Gew.-% Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.

[0015] Unter Dichte eines gasförmigen Strömungsmittels wird das Verhältnis zwischen der spezifischen Masse dieses Strömungsmittels und der spezifischen Masse trockener Luft mit einem normalen Kohlendioxidgehalt verstanden, wobei diese beiden spezifischen Massen unter denselben Temperatur- und Druckbedingungen gemessen werden.

[0016] Die Dichte des Zusatzströmungsmittels wird bei 40°C und unter einem Druck von $1,0134 \cdot 10^5$ Pa (1 Atmosphäre) gemessen, unter Anwendung eines der standardisierten und in der Norm ASTM D1070-85 (R94) beschriebenen Messverfahrens auf das genannte Strömungsmittel. Das selbe gilt für das Normal-Pentan. Die Dichten des Zusatz-Strömungsmittels und des Pentans werden unter Bezugnahme auf das selbe Messverfahren betrachtet.

[0017] Erfindungsgemäß befindet sich das Zusatz-Strömungsmittel bei 40°C unter einem Druck von $1,0134 \cdot 10^5$ Pa (1 Atmosphäre) im gasförmigen Zustand. Hingegen wird es in den stromaufwärtigen Teil der Reaktionszone unter Temperatur- und Druckbedingungen eingeführt, die direkt von Betriebsbedingungen des Verfahrens abhängen. Je nach seiner Zusammensetzung kann es sich dann im flüssigen oder im gasförmigen Zustand oder in einem Zwischenzustand befinden.

[0018] Die bevorzugten Kohlenwasserstoffe des Zusatz-Strömungsmittels sind Methan und Ethan. Dieses Strömungsmittel kann so beispielsweise aus Erdgas bestehen.

[0019] Dieses Strömungsmittel kann auch in geringerer Menge Kohlenwasserstoffe mit sechs oder sieben Kohlenstoffatomen und/oder Inertgase, wie beispielsweise Stickstoff, oder jegliches andere geeignete leichte Strömungsmittel aufweisen.

[0020] In vorteilhafter Weise enthält das genannte Zusatz-Strömungsmittel eine substantielle Menge leichter Verbindungen aus einer stromabwärts der Isomerisationseinheit gelegenen Fraktioniersäule.

[0021] Die Einführung von leichtem Zusatz-Strömungsmittel bewirkt, dass in dem stromaufwärtigen Teil der Reaktionszone eine Verdampfung eines Teils der flüssigen Fraktion der Kohlenwasserstoffcharge hervorgerufen wird. Dieses Phänomen ist endothermisch und trägt zur Wiederherstellung der thermischen Bilanz im Inneren des Reaktionsbehälters bei. So kann die Überschusswärme, die in dem stromaufwärtigen Teil des ersten Reaktionsbehälters als Folge der Hydrierung des in höherer Menge in der Charge vorliegenden Benzols freigesetzt wird, kompensiert werden.

[0022] Außerdem kann der aus der Injektion des genannten Strömungsmittels herrührende Temperaturrückgang im Inneren des Reaktionsbehälters perfekt bestimmt werden. Tatsächlich hat diese Injektion eine Modifizierung der Gleichgewichte zwischen den die Charge bildenden flüssigen und dampfförmigen Kohlenwasserstofffraktionen zur Folge, wobei diese Gleichgewichte den Gesetzen der Thermodynamik unterliegen.

[0023] Dieser Temperaturrückgang hängt somit ausschließlich von den folgenden Parametern ab: Durchsätze und Zusammensetzungen der Charge und des Zusatz-Strömungsmittels, Druck, Temperatur, verdampfte Fraktion der Charge am Eingang des Reaktionsbehälters und Massenverhältnis zwischen dem Wasserstoff und der Charge in dem in die Einheit eintretenden Reaktionsgemisch. Sie kann somit vollständig kontrolliert und in Abhängigkeit von dem Benzolgehalt der zu isomerisierenden Charge optimiert werden.

[0024] Infolgedessen ist das erfindungsgemäße Verfahren genau und äußerst flexibel, insofern der Durchsatz des Zusatz-Strömungsmittels so eingestellt werden kann, dass der durch den den allgemein zulässigen maximalen Gehalt übersteigenden Benzolgehalt verursachte Temperaturanstieg genau kompensiert wird.

[0025] Dank des erfindungsgemäßen Verfahrens wird es daher möglich, als Beschickung der Isomerisationseinheit eine größere Fraktion an benzolreichen Benzinen einzuführen, wie beispielsweise die aus der Reformierung stammenden Leichtbenzine ("leichtes Reformat") und/oder die aus dem katalytischen Cracking stammenden Leichtbenzine, allein oder im Gemisch mit anderen Chargen. Das in diesen Ausschnittfraktionen in größerer Menge vorliegende Benzol wird hydriert und somit im Inneren der Isomerisationseinheit vollständig in weniger toxische Verbindungen umgewandelt. Auf diese Weise kann der Benzolgehalt der "reduzierten Benzinfraction", die aus dem Isomerat, leichtem Reformat und schwerem Reformat besteht, wesentlich verringert werden. Die Bedeutung hinsichtlich der Verringerung der Toxizität der Treib- bzw. Kraftstoffe ist bedeutend.

[0026] Außerdem erweist sich das erfindungsgemäße Verfahren als sehr vorteilhaft für diejenigen Einheiten bzw. Anlagen, welche nicht stromabwärts der Isomerisationseinheit über einen Isohexanabscheider (Säule zur Trennung der gewünschten verzweigten Paraffine und der linearen Paraffine), mit Rückführung einer an linearen Paraffinen reichen Fraktion stromaufwärts der Isomerisationseinheit verfügen.

[0027] Tatsächlich ist eines der Ziele dieser Rückführung eine Verdünnung der in die Einheit eingeführten frischen Charge, um ihren Benzolgehalt abzusenken. Dank der Erfindung ist, da Chargen mit höherem Benzolgehalt in die Einheit zugelassen werden können, diese Verdünnung nicht mehr erforderlich.

[0028] Für derartige Einheiten stellt das erfindungsgemäße Verfahren somit eine sehr wertvolle Alternative zur kostspieligen Installation eines Isohexanabscheiders und eines Rückführsystems dar.

[0029] Schließlich hat sich unerwarteterweise erwiesen, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine stärkere Rückgewinnung leichter Kohlenwasserstoffe mit höchstens vier Kohlenstoffatomen und insbesondere von Propan und Butan gestattet. Diese Verbindungen sind besonders interessant, umso mehr als sie als verflüssigtes Erdöl gas verwertbar sind, das üblicherweise als Kraft- bzw. Treibstoff oder als Brennstoff verwendet wird. Die Isomerisationseinheit kann so im Hinblick auf eine vermehrte Produktion dieser verflüssigten Erdöl gase genutzt werden.

[0030] Erfindungsgemäß wird das Zusatz-Strömungsmittel in den stromaufwärtigen Teil der Reaktionszone injiziert. Dies bedeutet, dass das Strömungsmittel in den stromaufwärtigen Teil des eigentlichen ersten Reaktionsbehälters und/oder unmittelbar stromaufwärts dieses Behälters injiziert werden kann.

[0031] In bevorzugter Weise wird Zusatz-Strömungsmittel in den stromaufwärtigen Teil des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters injiziert, d. h. in die Zone, die sich von der Höhe der Einführung des Reaktionsgemischs (Charge und Wasserstoff) in den Reaktionsbehälter bis zur halben Höhe des Katalysatorbetts erstreckt.

Zusatz-Strömungsmittel kann also in die zwischen der Eintrittsstelle des Reaktionsgemischs und dem Beginn des dichten Katalysatorbetts liegende Zone des Reaktionsbehälters injiziert werden. In vorteilhafter Weise kann Zusatz-Strömungsmittel auch direkt in das Innere des dichten Katalysatorbetts, in dessen erste Hälfte, injiziert werden.

[0032] Wird Zusatz-Strömungsmittel unmittelbar stromaufwärts des ersten Reaktionsbehälters injiziert, so wird es unmittelbar vor der Einführung des Reaktionsgemischs (Charge und Wasserstoff) in den ersten Reaktionsbehälter eingeführt, d. h. nach der vollständigen Erwärmung dieses Gemischs und vor dessen Injektion in den ersten Reaktionsbehälter.

[0033] Diese Injektion von Zusatz-Strömungsmittel hat einen rein thermischen Effekt und hat daher nichts mit der für die eigentliche Isomerisationsreaktion erforderlichen Injektion von Wasserstoff in großer Menge zu tun, welche in an sich bekannter Weise stromaufwärts der Isomerisationseinheit erfolgt, d. h. stromaufwärts der Wärmetauscher, in welchen das Reaktionsgemisch (Charge und Wasserstoff) vor seiner Einleitung in den Reaktionsbehälter erwärmt wird.

[0034] Diese Injektion von Zusatz-Strömungsmittel erfolgt somit außerdem, bezogen auf die übliche Einführung von Wasserstoff stromaufwärts der Einheit, an einer ganz anderen Stelle und mit einem viel geringeren Volumendurchsatz. Des Weiteren ist seine Funktion eine ganz andere: Dieses Zusatz-Strömungsmittel, das einen rein thermischen Effekt besitzt, kann aus jedem mit dem Verfahren kompatiblen leichten Gas bestehen, während der stromaufwärts der Isomerisationseinheit eingeführte Wasserstoff einen chemischen Effekt auf der Höhe der eigentlichen Reaktion aufweist.

[0035] Dieses Zusatz-Strömungsmittel wird vorzugsweise mit einem Durchsatz von 5 bis 150 Nm³ je m³ zu isomerisierender Charge injiziert und vorzugsweise mit einem Durchsatz von 5 bis 60 Nm³ je m³ Charge. Hierbei wird die Ausgangscharge vor der Mischung mit dem Wasserstoff und der Erwärmung des so erhaltenen Reaktionsgemischs betrachtet.

[0036] Die gewünschte Wirkung wird unabhängig davon erreicht, ob das Zusatz-Strömungsmittel bei einer höheren oder niedrigeren Temperatur als der des Reaktionsmilieus injiziert wird. Dennoch ist es bevorzugt, das genannte Strömungsmittel mit einer Temperatur, die niedriger als oder gleich der des Reaktionsmilieus ist und vorzugsweise im Bereich zwischen 20 und 180°C liegt, einzuführen.

[0037] Wenn die Isomerisationseinheit mehrere Reaktionsbehälter in Reihe umfasst, besteht eine besonders vorteilhafte Ausführung der Erfindung in der Rückführung einer an wenig verzweigten Paraffinen mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen reichen Fraktion, die im Allgemeinen Naphtene enthält, unmittelbar stromaufwärts des ersten Reaktionsbehälters. Diese Fraktion stammt in an sich bekannter Weise aus einer in den fortgeschrittenen Isomerisationseinheiten vorliegenden Fraktionierung, die stromabwärts der Reaktionsbehälter vorgesehen ist und welche die gewünschten Isoparaffine von den anderen Verbindungen trennt.

[0038] Im Stand der Technik wird diese Rückführfraktion, die kein Benzol enthält, herkömmlicherweise stromaufwärts des ersten Reaktionsbehälters eingeführt, um nicht nur einen zusätzlichen Durchgang durch die Isomerisationseinheit zu erzielen, sondern auch, um die frisch in die Einheit eintretende Charge zu verdünnen, so dass der Benzolgehalt der so erhaltenen kombinierten Charge verringert wird.

[0039] Da dank der Erfindung in dem ersten Reaktionsbehälter Chargen mit höherem Benzolgehalt zugelassen werden können, ist diese Verdünnung nicht mehr erforderlich, so dass nur die frische Charge in dem ersten Reaktionsbehälter behandelt wird.

[0040] Hieraus resultiert eine wesentlich bessere Ausnutzung dieses ersten Reaktionsbehälters und eine merkliche Verbesserung der in diesem stattfindenden Isomerisationsreaktionen. Tatsächlich ist der Chargendurchsatz in dem Behälter kleiner, was sich in einer Verringerung der Volumenstundengeschwindigkeit auswirkt, und damit in einer längeren Kontaktdauer zwischen der Charge und dem Katalysator. Außerdem ermöglicht es die Rückführung dieser Fraktion stromabwärts des ersten Reaktionsbehälters, dass die Naphtenverbindungen, die als die Isomerisationsreaktionen hemmend bekannt sind, nicht in diesem ersten Reaktionsbehälter zirkulieren.

[0041] Wird das Zusatz-Strömungsmittel unmittelbar stromaufwärts des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters eingeführt, kann eine Speiseleitung für das Zusatz-Strömungsmittel in der Zufuhrleitung für das Reaktionsgemisch (Charge und Wasserstoff) in den ersten Reaktionsbehälter münden, zwischen der am meisten

stromabwärtigen Heizvorrichtung für das Reaktionsgemisch und der Stelle der Injektion des genannten Gemischs in den ersten Reaktionsbehälter.

[0042] Wird das Zusatz-Strömungsmittel in das Innere des ersten Reaktionsbehälters selbst injiziert, mündet wenigstens eine Vorrichtung zur Einführung des Zusatz-Strömungsmittels in diesen Reaktionsbehälter stromaufwärts des dichten Katalysatorbetts und/oder in das Innere der ersten Hälfte dieses Katalysatorbetts. Die genannte(n) Vorrichtung(en) können aus jeder beliebigen bekannten Vorrichtung bestehen, die stromabwärts der Injektion der eigentlichen Charge die Einleitung eines leichten Strömungsmittels in einen Reaktionsbehälter gestattet.

[0043] Beispielsweise kann es sich um einen Rohrstab (oder auch ein einfaches Rohr) handeln, der bzw. das mit seitlichen Schlitzen oder mehreren Mündungsöffnungen versehen ist, um eine bessere Verteilung des Zusatz-Strömungsmittels zu ermöglichen. Vorzugsweise findet ein Diffusor Anwendung, der die Einleitung des Zusatz-Strömungsmittels in homogener Weise über den gesamten Querschnitt des Reaktionsbehälters gestattet.

[0044] Diese Vorrichtungen zur Einführung des Zusatz-Strömungsmittels können auf vielfältige Weise in den Reaktionsbehälter münden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform münden die Vorrichtungen in Richtung quer zu dem Reaktionsbehälter, im Wesentlichen rechtwinklig zu seiner Achse.

[0045] Gemäß einer anderen Variante mündet wenigstens eine Vorrichtung zur Einführung von Zusatz-Strömungsmittel in den Reaktionsbehälter im Wesentlichen parallel zu dessen Achse. Vorzugsweise tritt dieses Mittel dann in den Reaktionsbehälter über die Mündungsöffnung ein, welche die Einführung des Reaktionsgemischs gestattet. Diese Lösung ist besonders vorteilhaft im Rahmen einer Modernisierung bestehender Einheiten, da hierdurch eine Aufbohrung der Wandung des Reaktionsbehälters vermieden wird.

[0046] Die Erfindung betrifft nicht die zur Verwendung bei ihrer Durchführung geeigneten Katalysatoren. Tatsächlich kann jeder bekannte Katalysator verwendet werden, der eine Aktivität für die Isomerisation der linearen Paraffine zu verzweigten Paraffinen besitzt. Auf diesem Gebiet sind dem Fachmann zahlreiche Katalysatoren bekannt. Sie weisen im Allgemeinen eine oder mehrere Säurefunktionen sowie eine Wasserstoff erzeugungsfunktion (Wasserstoff erzeugendes Übergangsmetall) auf. Als nicht einschränkendes Beispiel seien die Katalysatoren auf der Basis von Aluminiumchlorid (oder mit anderen Halogenstellen) genannt, die eines oder mehrere Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aufweisen.

[0047] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung verschiedener Ausführungsformen der Erfindung. In dieser Beschreibung wird auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen; in diesen zeigen:

[0048] [Fig. 1](#) in schematischer Ansicht eine Isomerisationseinheit mit einer Injektion eines Zusatz-Strömungsmittels, gemäß der Erfindung;

[0049] [Fig. 2](#), [Fig. 3](#), [Fig. 4](#), [Fig. 5](#) Abwandlungen der Ausführung von [Fig. 1](#);

[0050] [Fig. 6](#) eine synoptische Ansicht, welche die Beziehungen zwischen einer Isomerisationseinheit und anderen Erdöl-Anlagen veranschaulicht, einerseits wie sie im Stand der Technik vorliegen und andererseits wie sie erfindungsgemäß modifiziert wurden.

[0051] [Fig. 1](#) zeigt eine Anlage bzw. Einheit zur Isomerisation von linearen Paraffinen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen enthaltenden Fraktionen. Diese Charge wird über Leitung **1** zugeführt, in welche Wasserstoff und gegebenenfalls Rückführgase über die Leitung **2** eingeführt werden. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird über die Leitung **33** zwei Wärmetauschern **3** und **4** im Gegenstrom zu den Abgasen der beiden Isomerisations-Reaktionsbehälter der Einheit zugeführt. Das so erwärmte Reaktionsgemisch wird dann in einen ersten oder stromaufwärtigen Reaktionsbehälter **5** eingeführt. Dieser enthält einen Isomerisationskatalysator, der in einem Katalysatorbett **6** verteilt ist, welches einen großen Teil der Höhe des Reaktionsbehälters **5** einnimmt. Die Austrittsprodukte aus dem ersten Reaktionsbehälter werden nach Passieren des Wärmetauschers **4** über die Leitung **7** in den zweiten oder stromabwärtigen Reaktionsbehälter **8** eingeführt, der ebenfalls mit einem in einem Katalysatorbett **9** angeordneten Isomerisationskatalysator beschickt ist.

[0052] Im vorliegenden Fall strömt die zu behandelnde Charge in den Reaktionsbehältern **5** und **8** von oben nach unten, sie könnte jedoch selbstverständlich auch von unten nach oben strömen.

[0053] Das Austrittsprodukt aus dem stromabwärtigen Reaktionsbehälter **8**, der eine mit Isoparaffinen angeereicherte Charge enthält, wird über die Leitung **10** abgeführt und nach Durchsetzen des Wärmetauschers **3** einem (nicht dargestellten) Aggregat zur Trennung der Produkte zugeleitet. Die Anlage umfasst des Weiteren nicht dargestellte Systeme von Schiebern bzw. Ventilen, mittels welcher unabhängig die Speisung der Reaktionsbehälter **5** und **8** unterbrochen und/oder die Strömungsrichtung des Reaktionsgemischs umgekehrt werden kann.

[0054] Erfindungsgemäß wird ein Zusatz-Strömungsmittel in den stromaufwärtigen Reaktionsbehälter **5** eingeführt, und zwar über ein zur Achse des Reaktionsbehälters im Wesentlichen rechtwinkliges Rohr bzw. einen Rohrstab **11**, das bzw. der direkt in das Katalysatorbett in dessen erste Hälfte mündet. Dieser Rohrstab ist mit nicht dargestellten seitlichen Schlitzen versehen, um eine bessere Verteilung zu gewährleisten.

[0055] Gemäß einer in [Fig. 2](#) dargestellten Ausführungsvariante kann das Katalysatorbett **6** des stromaufwärtigen Reaktionsbehälters **5** in einen stromaufwärtigen Abschnitt **12** und einen stromabwärtigen Abschnitt **13** unterteilt sein, wobei die beiden Abschnitte den selben Isomerisationskatalysator enthalten. Der Rohrstab **11a** für die Einführung des Zusatz-Strömungsmittels ist dann zwischen den beiden Katalysatorabschnitten **12** und **13** ins Innere des Reaktionsbehälters eingeführt.

[0056] Gemäß einer in [Fig. 3](#) dargestellten anderen Ausführungsvariante gestattet ein stufenweises Injektionssystem **11b** die Einführung des Zusatz-Strömungsmittels auf mehreren Niveaus in die erste Hälfte des Katalysatorbetts **6** des Reaktionsbehälters **5**.

[0057] Gemäß einer in [Fig. 4](#) dargestellten Ausführungsvariante mündet ein Injektionssystem **11c** für das Zusatz-Strömungsmittel in den Reaktionsbehälter **5** im wesentlichen parallel zur Achse des Reaktionsbehälters, und zwar auf Höhe der Mündung für die Einführung des Reaktionsgemischs (Charge und Wasserstoff), das dem Reaktionsbehälter über die Leitung **33** zugeführt wird.

[0058] Gemäß einer in [Fig. 5](#) dargestellten weiteren Ausführungsvariante mündet eine Leitung **11d** für die Einspeisung des Zusatz-Strömungsmittels in die Zufuhrleitung **33** des Reaktionsgemischs (Charge und Wasserstoff) unmittelbar stromaufwärts des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters **5**.

[0059] Es versteht sich, dass, falls die Isomerisationseinheit wenigstens zwei Reaktionsbehälter in Reihe umfasst, die Injektion des Zusatz-Strömungsmittels stets auf Höhe des stromaufwärtigen Reaktionsbehälters stattfindet, insofern die Hydrierung des Benzols als solche wesentlich schneller vor sich geht als die Isomerisation der Paraffine und ausschließlich im Inneren des stromaufwärtigen Reaktionsbehälters abläuft.

[0060] Im übrigen ist es in diesen Anlagen mit zwei oder mehreren Reaktionsbehältern üblich, die Strömungsrichtung des Reaktionsgemischs umzukehren, insbesondere nach einem Wechsel des Katalysatorbetts eines der Reaktoren. Der stromaufwärtige Reaktionsbehälter wird dann zum stromabwärtigen Behälter und umgekehrt. Demzufolge muss/müssen dann die Einführungsstelle(n) des Zusatz-Strömungsmittels so verlagert werden, dass die Einführung stets auf Höhe des stromaufwärtigen Reaktionsbehälters stattfindet.

[0061] Es kann daher sinnvoll sein, an jedem der beiden an den Enden der Reihe liegenden Reaktionsbehälter ein System zur Injektion von Zusatz-Strömungsmittel vorzusehen. Dabei ist selbstverständlich jeweils nur eines dieser Systeme in Betrieb, je nach der Strömungsrichtung des Reaktionsgemischs.

[0062] Schließlich ist im Fall einer Einheit, die nur einen einzigen Reaktionsbehälter umfasst, die Injektion des Zusatz-Strömungsmittels von ähnlicher Art wie in [Fig. 1](#) bis [Fig. 5](#) dargestellt.

[0063] [Fig. 6](#) zeigt, wie sich durch die Erfindung die Beziehungen zwischen der Isomerisationseinheit und anderen Erdöl-Anlagen verbessern lassen.

[0064] Wie in dieser Figur dargestellt, tritt das Direkt-Destillatbenzin (oder "straight-run"-Benzin), das einer Destillatfraktion zwischen etwa 20 und 180°C entspricht, über die Leitung **14** einer nicht dargestellten Hauptfraktioniereinheit aus.

[0065] Dieses Direkt-Destillatbenzin wird dann in einem Separator **15** aufgetrennt in ein über die Leitung **16** abgeführtes Leichtbenzin und ein über die Leitung **17** abgeführtes Schwerbenzin, wobei der Schnitt- bzw. Trennpunkt zwischen diesen beiden Fraktionen in üblicher Weise zwischen 70 und 90°C liegt. Danach wird das Leichtbenzin in dem Isopentanabscheider **18** von seinem Isopentan befreit und über die Leitung **1** der Isome-

risationseinheit zugeführt.

[0066] Die an Isopentan reiche Fraktion, bei der es sich um eine Verbindung mit hohem Oktanwert handelt und die daher keine Isomerisationsbehandlung erfordert, wird über die Leitung **19** abgeführt. Das von Isopentan abgereicherte Leichtbenzin durchsetzt sodann die beiden Isomerisations-Reaktionsbehälter **5** und **8** der zuvor beschriebenen Art, und die an Isoparaffinen angereicherte Charge wird über die Leitung **10** abgeführt.

[0067] Diese Charge wird anschließend im Inneren des Stabilisators **20** aufgetrennt, und zwar in eine aus Verbindungen mit maximal vier Kohlenstoffatomen bestehende Kopffraktion **21** und eine aus schwereren Verbindungen bestehende Bodenfraktion **22**. Letztere wird anschließend dem Isohexanabscheider **23** zugeleitet, wo sie in ein aus Isoparaffinen mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen gebildetes Isomerat **26** und eine im Wesentlichen aus Naphtenen und Paraffinen mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen bestehende schwere Fraktion **25** aufgetrennt wird.

[0068] Außerdem wird eine an Naphtenen und nicht isomerisierten Paraffinen von 5 oder 6 Kohlenstoffatomen reiche Fraktion herkömmlicherweise über die Leitung **24** stromaufwärts des ersten Reaktionsbehälters rückgeführt. Somit erfährt diese Fraktion, die kein Benzol enthält, nicht nur einen zusätzlichen Durchgang durch die Isomerisationseinheit, sondern gestattet auch eine Verdünnung der in die Einheit zugelassenen frischen Charge, so dass der Benzolgehalt der so erhaltenen kombinierten Charge verringert wird.

[0069] Unter weiterer Bezugnahme auf [Fig. 6](#) wird das aus der Trennvorrichtung **15** durch die Leitung **17** abgeführte Schwerbenzin der Reformationseinheit **27** zugeführt, in welcher sie unter Anderem Aromatisierungsreaktionen unterzogen wird, welche zur Erhöhung ihres Gehalts an aromatischen Produkten, darunter Benzol, beitragen. Das so erzeugte Reformat wird anschließend auf Höhe der Fraktionier Vorrichtung **28** in ein schwereres Reformat **29**, dessen Siedepunkt über etwa 90°C liegt und das dem Benzin-Pool zugeführt wird, und ein leichtes Reformat **31** aufgetrennt, dessen Siedepunkt zwischen etwa 30°C und 90°C liegt.

[0070] Der wesentliche Anteil des in der Reformationsstufe erzeugten Benzols liegt in dem leichten Reformat **31** vor. Um den Benzolgehalt der letztendlichen Benzinfraktion zu verringern, ist es daher sinnvoll, das leichte Reformat **31** den Reaktionsbehältern **5**, **8** der Isomerisationseinheit zuzuführen. Jedoch kann diese Chargen mit sehr hohem Benzolgehalt nicht verarbeiten, so dass entweder über die Leitung **32** eine schwierig verwertbare, weil zu unreine, Benzolfraktion von der Fraktionierung abgezogen werden muss oder der Rückfuhrdurchsatz der Leitung **24** erhöht werden muss, um den Benzolgehalt der in den Reaktionsbehälter **5** eintretenden kombinierten Charge zu verringern, was auf Kosten der Qualität der eigentlichen Isomerisationsreaktionen geschieht.

[0071] In der folgenden Beschreibung werden die durch die Erfindung ermöglichten Modifikationen hervorgehoben, insbesondere was die Verwendung des leichten Reformats **31** und der in die Isomerisation zurückgeführten Fraktion **24** betrifft.

[0072] Erfindungsgemäß ist in das Katalysatorbett des stromaufwärtigen Reaktors **5** eine Vorrichtung **11** zur Injektion eines Zusatz-Strömungsmittels eingeführt. Das Zusatz-Strömungsmittel besteht aus Verbindungen mit höchstens vier Kohlenstoffatomen, die aus der Leitung **35** der bei **21** aus dem Stabilisator **20** abgeführten Kopffraktion stammen. Auf diese Weise kann die Isomerisationseinheit gegebenenfalls Chargen mit einem höheren Benzolgehalt als nach dem Stand der Technik verarbeiten. So kann die Verdoppelung des in der Charge vorliegenden Benzolgehalts durch ein leichtes Zusatz-Strömungsmittel (mit einer Dichte kleiner oder gleich der von Normal-Pentan) thermisch kompensiert werden, dessen Durchsatz in Abhängigkeit von dem Benzolgehalt der zu isomerisierenden Charge eingestellt wird.

[0073] Diese Erhöhung des zulässigen Benzolgehalts gestattet eine größere Flexibilität auf Höhe der Isomerisation und der diese umgebenden Anlagenteile. So ist es möglich, als Isomerisationscharge einen höheren Durchsatz des leichten Reformats **31** zuzuführen, ohne den Rückfuhrdurchsatz **24** zu erhöhen, was sich schädlich auf die Qualität der Isomerisationsreaktionen auswirken würde. Der Abzug der schlecht verwertbaren Benzolfraktion **32** wird als solcher weniger konsequent.

[0074] Es wird auch möglich, die Rückführung **24** durch eine Rückführung **34** unmittelbar stromabwärts des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters **5** zu ersetzen. Dies hat eine wesentlich bessere Ausnutzung dieses ersten Reaktionsbehälters **5** sowie eine fühlbare Verbesserung der in diesem stattfindenden Isomerisationsreaktionen zur Folge: Einerseits ist der Chargendurchsatz dort kleiner; andererseits wird so vermieden, in dem ersten Reaktionsbehälter eine Rückführung **24** zirkulieren zu lassen, und damit werden in dieser Rückführung

vorliegende naphthenische Verbindungen vermieden, welche die Isomerisationsreaktionen hemmen.

[0075] Die nachfolgenden Beispiele, denen kein einschränkender Charakter zukommt, dienen zur Erläuterung der Ausführung der Erfindung und von deren Vorteilen.

Beispiel 1

[0076] Dieses Beispiel soll die Beschränkungen der herkömmlichen Benzin-Isomerisationsverfahren, für den Fall der Behandlung bzw. Verarbeitung von Chargen mit erhöhtem Benzolgehalt, veranschaulichen.

[0077] Eine Erdölfraktion vom Leichtbenzintyp aus der Direkt-Destillation (Charge Nr. 1) weist die folgenden Eigenschaften auf:

- 5-(Volumen)-Punkt der Destillation A. S. T. M.: 31°C;
- 95-(Volumen)-Punkt der Destillation A. S. T. I.: 86°C;
- Schwefelgehalt: 1 ppm in Gewichtsteilen;
- Stickstoffgehalt: 1 ppm in Gewichtsteilen;
- Benzolgehalt: 3,5 Gew.-%;
- Dichte bei 15°C: 0,680.

[0078] Diese Charge, deren Durchsatz 91,7 t/h beträgt, wird mit einem wasserstoffreichen Gasgemisch (20 Gew.-% Wasserstoff) kombiniert, das mit einem Durchsatz von 2 t/h eingeführt wird. Dieses Reaktionsgemisch wird sodann auf 133°C erhitzt und daraufhin in einer herkömmlichen Benzin-Isomerisationseinheit behandelt, welche zwei Reaktionsbehälter in Reihe aufweist und bei einem Druck von $31 \cdot 10^5$ Pa arbeitet. Die Temperatur am Ausgang des ersten Reaktionsbehälters beträgt 180°C.

[0079] Der Test wird wiederholt, mit einer Charge entsprechend der vorstehend beschriebenen, die jedoch einen starken Benzolgehalt aufweist: Die Charge Nr. 2 besitzt einen Benzolgehalt von 7,66 Gew.-% und eine Dichte von 0,687 bei 15°C. Die anderen Eigenschaften bleiben insgesamt bezüglich der Charge Nr. 1 unverändert.

[0080] Die Charge Nr. 2 wird unter den selben Betriebsbedingungen wie vorstehend für die Behandlung der Charge Nr. 1 beschrieben behandelt, mit dem Unterschied des Durchsatzes des wasserstoffreichen Gases, der auf 3,5 t/h gebracht wird (in an sich bekannter Weise erfordert die Isomerisation benzolreicher Chargen eine erhöhte Wasserstoffmenge in dem Reaktionsmilieu, um dem durch die Hydrierung des Benzols eingeführten zusätzlichen Wasserstoffverbrauch Rechnung zu tragen).

[0081] Die am Ausgang des ersten Reaktionsbehälters festgestellte Temperatur beträgt dann 193°C. Dies bedeutet eine Erhöhung der Temperatur um 13°C in diesem Reaktionsbehälter, infolge der durch die Hydrierung des in der Charge Nr. 2 vorliegenden zusätzlichen Benzols freigesetzten Wärmemenge. Auf mittlere Sicht bringt diese Temperaturerhöhung in dem ersten Reaktionsbehälter nicht nur die Gefahr einer Schädigung des Katalysators und der Einheit mit sich, sondern auch einer Verringerung der Ausbeutewerte der Isomerisationsreaktion (die bei niedriger Temperatur besser sind).

[0082] Dieses Beispiel zeigt somit, dass die Verfahren nach dem Stand der Technik sich als wenig geeignet für die Isomerisation von Chargen mit hohem Benzolgehalt erwiesen haben.

Beispiel 2

[0083] In diesem Beispiel wird die zuvor beschriebene benzolreiche Charge (Charge Nr. 2) diesmal entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt. Ein Zusatz-Strömungsmittel wird also in das Katalysatorbett des ersten Reaktionsbehälters auf Höhe des ersten Drittels des Katalysatorbetts (genauer gesagt bei 2/7 dieses Betts) eingeführt, und zwar mit einem Durchsatz von $30 \text{ Nm}^3 \text{ je m}^3 \text{ Charge}$. Es wurden zwei Einführungstemperaturen des Zusatz-Strömungsmittels getestet: 30°C (eine Temperatur, die unter der Temperatur des Reaktionsmilieus liegt) und 145°C (eine Temperatur in der Größenordnung der Temperatur des Reaktionsmilieus).

[0084] Nacheinander wurden verschiedene, in der nachstehenden Tabelle I aufgeführte Zusammensetzungen des Zusatz-Strömungsmittels getestet.

Tabelle I

Strömungs- mittel	Zusammensetzung (in Gew.-%)	Dichte (40°C, 1,0134·10 ⁵ Pa)
F1	2% H ₂ + 12% CH ₄ + 18% C ₂ H ₆ + 25% C ₃ H ₈ + 43% C ₄ H ₁₀	1,04·10 ⁻³
F2	2% H ₂ + 80% CH ₄ + 16% C ₂ H ₆ + 2% C ₃ H ₈	0,59·10 ⁻³
F4	100% CH ₄	0,62·10 ⁻³
F5	100% C ₂ H ₆	1,16·10 ⁻³
F6	100% C ₃ H ₈	1,72·10 ⁻³
F7	100% nC ₄ H ₁₀	2,28·10 ⁻³

[0085] Das Strömungsmittel F1 entspricht einem Gasgemisch des Typs der Gemische, die am Kopf einer stromabwärts der Isomerisationseinheit gelegenen Fraktioniersäule (sogenannte Stabilisationssäule) gewonnen werden können.

[0086] Bei 40°C und unter einem Druck von 1,0134·10⁵ Pa (1 Atmosphäre) befinden sich alle betrachteten Strömungsmittel im gasförmigen Zustand und weisen eine Dichte auf, die geringer als die Dichte von unter denselben Bedingungen betrachtetem Pentan ist.

[0087] Für den Isomerisationstest sind die Betriebsbedingungen identisch mit den in Beispiel 1 für die Behandlung der Charge Nr. 2 beschriebenen Bedingungen, und die Eintrittstemperatur des Reaktionsgemischs in den ersten Isomerisations-Reaktionsbehälter wird insbesondere auf 133°C gehalten.

[0088] In der nachstehenden Tabelle II sind die hinsichtlich der Ausgangstemperatur des ersten Reaktionsbehälters erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle II

Zusatz-Strömungs- mittel	Ausgangstemperatur des ersten Reaktions- behälters	
	(1)	(2)
F1	180°C	183°C
F2	180°C	181°C
F4	179°C	180°C
F5	180°C	182°C
F6	179°C	184°C
F7	181°C	187°C

⁽¹⁾ Einführungstemperatur des Zusatz-Strömungsmittels in den ersten Reaktionsbehälter: 30°C

⁽²⁾ Einführungstemperatur des Zusatz-Strömungsmittels in den ersten Reaktionsbehälter: 145°C

[0089] Gleichartige Ergebnisse zu den vorstehend angegebenen wurden beim Einführen des Zusatz-Strömungsmittels unmittelbar stromaufwärts des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters erhalten, zwischen der

am weitesten stromabwärts gelegenen Heizvorrichtung für die Erwärmung des Reaktionsgemischs und dem Punkt der Injektion dieses Gemischs in den ersten Reaktionsbehälter.

[0090] Wie die vorstehende Tabelle II zeigt, gestattet die Einführung eines leichten Zusatz-Strömungsmittels die Kompensation der Überschusswärme, die in dem ersten Reaktionsbehälter in Gegenwart einer benzolreichen Charge freigesetzt wird. Es wird so ein Rückgang der in diesem Reaktionsbehälter herrschenden Temperatur, und insbesondere eine Rückführung seiner Austrittstemperatur, auf einen Wert erreicht, der identisch mit oder nahe an der bei der Isomerisation von Chargen mit begrenztem Benzolgehalt (Charge Nr. 1) beobachteten Temperatur ist.

[0091] Im übrigen werden je nach dem verwendeten Zusatz-Strömungsmittel unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Insbesondere ist, wenn das Zusatz-Strömungsmittel bei einer erhöhten Temperatur eingeführt wird, der Rückgang der Temperatur des ersten Reaktionsbehälters mit leichten Strömungsmitteln stärker. Es ist somit möglich, die Zusammensetzung des eingeführten Strömungsmittels an den Benzolgehalt der zu isomerisierenden Charge anzupassen, was eine ausgezeichnete Flexibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Folge hat.

Beispiel 3

[0092] Bei diesem Beispiel wird in den Versuchen 2 bis 4 die benzolreiche Charge (Charge Nr. 2 aus Beispiel 1) isomerisiert, und zwar unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und unter den selben Betriebsbedingungen wie denen von Beispiel Nr. 2, jedoch unter Abwandlung des Durchsatzes an Zusatz-Strömungsmittel. Die in der nachstehenden Tabelle III angegebenen drei Versuche wurden mit dem selben Strömungsmittel F2 durchgeführt, das bei einer Temperatur von 145°C in das Katalysatorbett des ersten Reaktionsbehälters eingeführt wurde.

[0093] Versuch 1 entspricht einem Durchsatz von Zusatz-Strömungsmittel von Null (Stand der Technik).

Tabelle III

Versuch	Durchsatz des Zusatz-Strömungsmittels (Nm ³ je m ³ Charge)	Ausgangstemperatur des ersten Reaktionsbehälters (°C)
1	0	193
2	10	188
3	30	181
4	60	173

[0094] Dieses Beispiel veranschaulicht die ausgezeichnete thermische Kontrolle, welche die Erfindung gestattet. Diese Kontrolle ist außerordentlich genau und flexibel, da der Durchsatz des Zusatz-Strömungsmittels in Abhängigkeit von den Eigenschaften der zu behandelnden Charge, und insbesondere von ihrem Benzolgehalt, optimiert werden kann.

Beispiel 4

[0095] Dieses Beispiel gestattet eine Präzisierung der Bedingungen, unter welchen das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden muss, und insbesondere der Art der verwendbaren Zusatz-Strömungsmittel.

[0096] Die Betriebsbedingungen stimmen mit denen von Beispiel 2 überein.

[0097] Es wurden nacheinander verschiedene Zusatz-Strömungsmittel getestet:

- F1 und F5 sind die bereits in Beispiel 2 erwähnten Strömungsmittel und entsprechen den Bedingungen der Erfindung: bei 40°C gasförmige Strömungsmittel, unter einem Druck von $1,0134 \cdot 10^5$ Pa (1 Atmosphäre) und mit einer Dichte kleiner der von Pentan bei Betrachtung unter den selben Bedingungen.
- F9 und F10 sind Strömungsmittel, die schwerer sind als Pentan.

[0098] Diese Strömungsmittel werden alle bei einer Temperatur von 145°C und mit einem Durchsatz von 30 Nm³ je m³ Charge in das Katalysatorbett des ersten Reaktionsbehälters injiziert.

[0099] Die nachstehende Tabelle IV zeigt die jeweilige Art der getesteten Strömungsmittel sowie die Ergebnisse, wie sie bei Isomerisationsversuchen der benzolreichen Charge Nr. 2 erhalten wurden.

Tabelle IV

Strömungs- mittel	Zusammen- setzung	Physikalischer Zustand (Dichte) bei 40°C, 1,0134·10 ⁵ Pa	Ausgangstemperatur des ersten Reaktionsbehälters (°C)
F1	Gemisch (H ₂ , C ₁ bis C ₄)	Gasförmig (1,04·10 ⁻³)	183
F5	100% C ₂ H ₃	Gasförmig (1,16·10 ⁻³)	182
F9	100% nC ₆ H ₁₄	flüssig	192
F10	100% nC ₉ H ₂₀	flüssig	196

[0100] Diese Ergebnisse unterstreichen die Gültigkeit der Kriterien, wie sie zur Auswahl der zur Verwendung in der Erfindung geeigneten Zusatz-Strömungsmittel aufgestellt wurden.

[0101] Für zu schwere Strömungsmittel, und insbesondere für Strömungsmittel, die schwerer sind als Pentan, kommt der beschriebene thermodynamische Effekt nicht mehr zur Ausbildung und die Injektion des Zusatz-Strömungsmittels gestattet keinen Rückgang der Temperatur des ersten Reaktionsbehälters mehr. Man stellt sogar fest, dass bei Einführung eines derartigen Strömungsmittels bei einer Temperatur, die höher oder gleich der Eintrittstemperatur in diesen Reaktionsbehälter, wie dies in dem vorliegenden Beispiel der Fall ist, man Gefahr läuft, eine zusätzliche Erhöhung der Temperatur dieses Reaktionsbehälters zu bewirken (vgl. den Fall des Strömungsmittels F10).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisation einer kohlenwasserstoffhaltigen Charge, welche eine substantielle Menge paraffinischer Kohlenwasserstoffe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und einen Gehalt an Benzol größer oder gleich 2 Gewichtsprozent enthält, bei welchem die zu behandelnde Charge in Gegenwart von Wasserstoff bei einem Gesamtdruck größer oder gleich 10·10⁵ Pa (10 bar) und bei einer mittleren Temperatur im Bereich zwischen 100 und 200°C wenigstens einen Reaktionsbehälter (5) durchsetzt, welcher einen Katalysator für die Isomerisation paraffinischer Kohlenwasserstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den stromaufwärtigen Teil der Reaktionszone ein Zusatzströmungsmittel eingeführt wird, das sich bei 40°C und unter atmosphärischem Druck (1,0134·10⁵ Pa) in gasförmigem Zustand befindet und eine Dichte kleiner oder gleich der von Normal (n)-Pentan bei Betrachtung unter denselben Bedingungen besitzt, wobei das Zusatzströmungsmittel wenigstens 98 Gew.-% Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffe aus einer Fraktioniersäule bzw. -kolonne (20) der Austrittsprodukte der Isomerisationseinheit herrühren.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatz-Strömungsmittel auch Kohlenwasserstoffe mit 6 oder 7 Kohlenstoffatomen, und/oder Inertgase wie beispielsweise Stickstoff oder ein beliebiges anderes geeignetes leichtes Strömungsmittel enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Strömungsmittel in den stromaufwärtigen Teil des ersten Isomerisations-Reaktionsbehälters (5) eingeführt wird, d. h. in die Zone, welche sich vom Niveau der Einführung des Reaktionsgemisches (Charge und Wasserstoff) in diesen Reaktions-

behälter bis zur halben Höhe des Katalysatorbetts (6) erstreckt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Zusatz-Strömungsmittel unmittelbar stromaufwärts des ersten Reaktionsbehälters injiziert wird, d. h. nach der vollständigen Aufheizung des Reaktionsgemisches (Charge und Wasserstoff) und vor der Injektion des genannten Gemisches in den ersten Reaktionsbehälter (5).

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Zusatz-Strömungsmittel mit einem Durchsatz von 5 bis 150 Nm³ je m³ Charge injiziert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Zusatz-Strömungsmittel mit einem Durchsatz von 5 bis 60 Nm³ je m³ Charge injiziert wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Zusatzströmungsmittel bei einer Temperatur kleiner oder gleich der des Reaktionsmilieus, und vorzugsweise im Bereich zwischen 20 und 180°C, injiziert wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem die Isomerisationseinheit mehrere Reaktionsbehälter (5, 8) in Reihe aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass ein an nicht isomerisierten Paraffinen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen reicher Abstichquerschnitt, der allgemein Naphtene enthält und aus der Trennung und Behandlung der Austrittsprodukte der Isomerisationseinheit herrührt, unmittelbar stromabwärts des ersten Reaktionsbehälters (5) rezykliert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Zusatz-Strömungsmittel in die Speiseleitung für die Speisung der Reaktionszone mit dem Reaktionsgemisch (Charge und Wasserstoff) eingeführt wird, zwischen einer Vorrichtung (4) zur Aufheizung dieses Gemischs und der Stelle der Injektion dieses Gemischs in die Reaktionszone (5).

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Zusatz-Strömungsmittel in die Reaktionszone (5) stromaufwärts eines dichten Katalysatorbetts (6) und/oder innerhalb der ersten Hälfte dieses Betts eingeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Gewährleistung einer besseren Verteilung des Zusatz-Strömungsmittels dieses mit Hilfe eines mit seitlichen Schlitzten oder mit einer Mehrzahl von Mündungsöffnungen versehenen Rohrs bzw. Rohrstabs eingeführt wird.

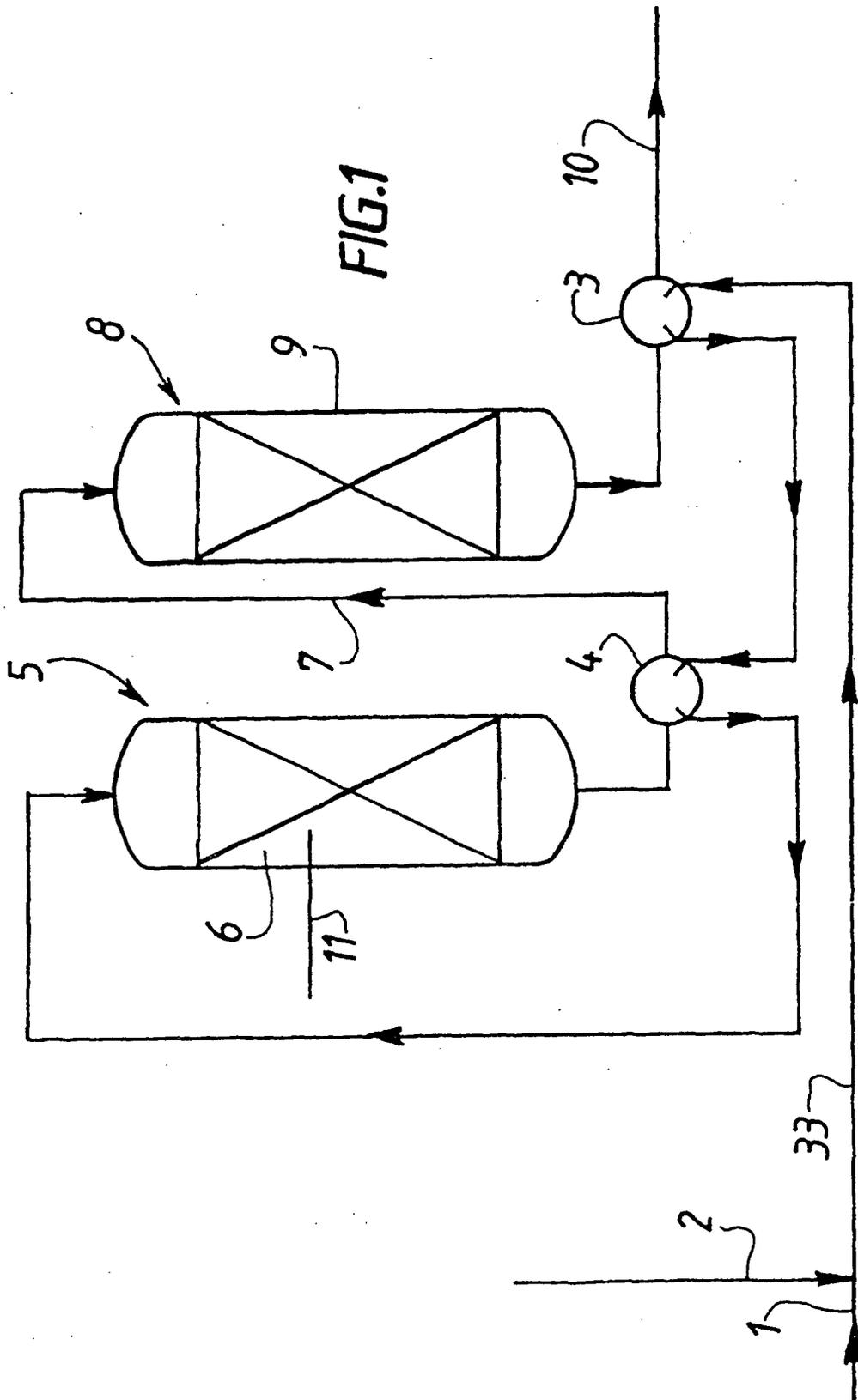
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verteilung des Zusatz-Strömungsmittels in homogener Weise über den gesamten Querschnitt der Reaktionszone (5) das Strömungsmittel mit Hilfe eines Diffusors eingeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Zusatz-Strömungsmittel in die Reaktionszone quer zur Achse des Reaktionsbehälters (5) im Wesentlichen rechtwinklig zur Achse dieses Reaktionsbehälters eingeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatz-Strömungsmittel in die Reaktionszone durch die Einführöffnung für das Reaktionsgemisch im Wesentlichen parallel zur Achse des Reaktionsbehälters (5) eingeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei welchem die Reaktionszone (5) ein Bett mit einem gesonderten stromaufwärtigen Abschnitt (12) und einem gesonderten stromabwärtigen Abschnitt (13) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatz-Strömungsmittel in die Reaktionszone zwischen den beiden katalytischen Abschnitten (12) und (13) eingeführt wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen



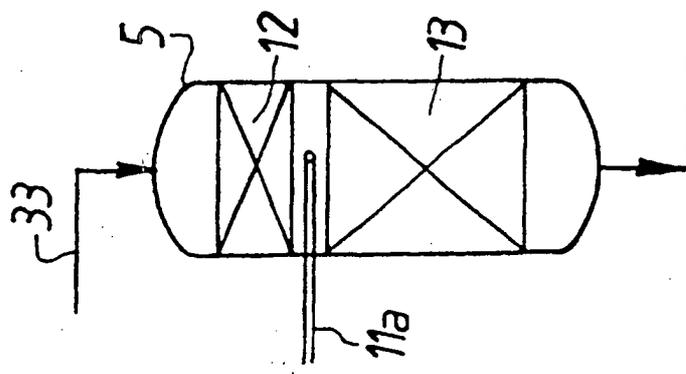


FIG. 2

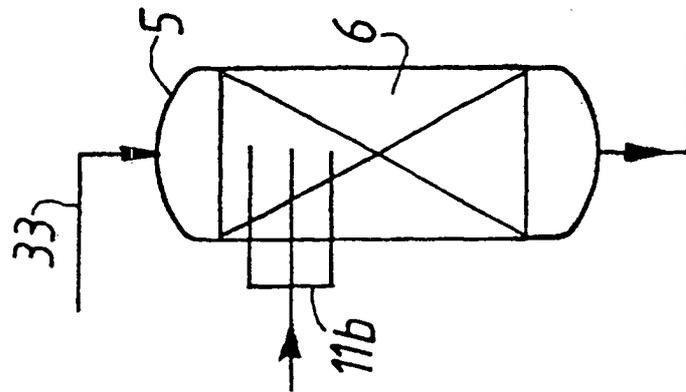


FIG. 3

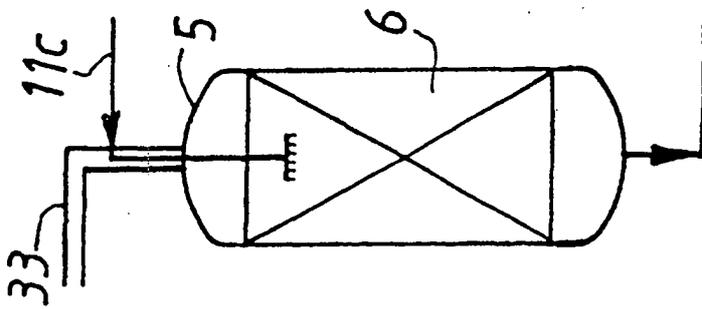


FIG. 4

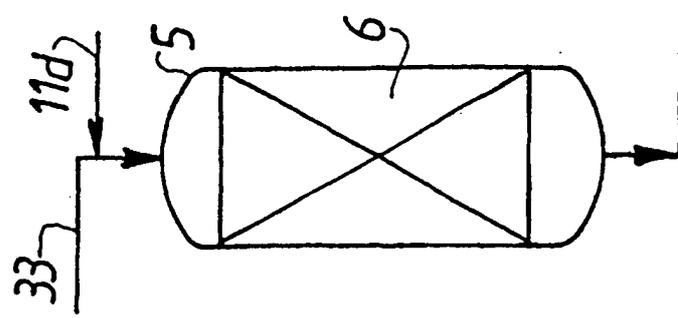


FIG. 5

