

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110 151

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.08.78 (P. 208778)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

C10G 21/00
B01D 3/40

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zbigniew Weigl, Jacek Kwiatkowski, Rajmund Chojnacki,
Zygmunt Lisicki, Józef Obłój, Jerzy Polaczek, Jerzy Wojtania

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wydzielania czystych węglowodorów aromatycznych z mieszaniny zawierającej węglowodory aromatyczne i niearomatyczne

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania węglowodorów aromatycznych z mieszaniny pochodzenia karbochemicznego i petrochemicznego zawierającej węglowodory aromatyczne i niearomatyczne o zbliżonych temperaturach wrzenia przy pomocy destylacji ekstrakcyjnej z zastosowaniem selektywnego rozpuszczalnika krążącego w obiegu zamkniętym.

Czyste węglowodory aromatyczne, a szczególnie benzen i jego pochodne alkilowe są substancjami wyjściowymi do otrzymywania wielu chemicznych półproduktów jak kaprolaktam, bezwodnik kwasu maleinowego, bezwodnik kwasu ftalowego, kwasu tereftalowego i. in.

W tych procesach wymagana jest najwyższa czystość stosowanych węglowodorów aromatycznych. Jednym z najistotniejszych parametrów określających jakość półproduktu aromatycznego jest zawartość węglowodorów parafinowych i cykloparafinowych, która np. dla benzenu do syntez nie powinna przekraczać łącznie 300 ppm.

Zarówno w surowcach pochodzenia karbochemicznego i petrochemicznego węglowodory aromatyczne występują w mieszaninach z węglowodorami niearomatycznymi. Ze względu na to, że niektóre węglowodory parafinowe i cykloparafinowe tworzą z odpowiednimi węglowodorami aromatycznymi układy azeotropów stycznych lub prawie stycznych jak np. benzen-n-heptan- benzen-metylocykloheksan, całkowity rozdział tych węglowodorów metodą rektyfikacji nie jest możliwy.

Powszechnie stosowaną techniką wydzielania węglowodorów aromatycznych z mieszanin zawierających węglowodory aromatyczne i niearomatyczne o zbliżonych temperaturach wrzenia jest destylacja ekstrakcyjna z czystym selektywnym rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników. Powszechnie znany układ destylacji ekstrakcyjnej składa się z dwóch kolumn destylacyjnych. Do górnej części pierwszej kolumny (kolumny destylacji ekstrakcyjnej) wprowadzany jest cyrkulujący rozpuszczalnik, a do środkowej części tej kolumny mieszanina węglowodorów aromatycznych i niearomatycznych. Szczytem kolumny odbierany jest rafinat – frakcja niearomatyczna – zawierająca określoną ilość rozpuszczalnika, a z kuba odbierana jest mieszanina węglowodorów aromatycznych i rozpuszczalnika, zawierająca nieznaczną ilość węglowodorów niearomatycznych. Wywar z kuba pierwszej kolumny podawany jest do drugiej kolumny (kolumny regeneracyjnej), w której zachodzi roz-

dział węglowodorów aromatycznych od rozpuszczalnika. Węglowodory aromatyczne z nieznaczną zawartością węglowodorów niearomatycznych stanowią produkt końcowy, a rozpuszczalnik zawracany jest do pierwszej kolumny.

W omówionym procesie w pierwszej kolumnie prowadzone są dwie operacje jednostkowe:

- oddzielenie węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych (destylacja ekstrakcyjna),
- oddzielenie rozpuszczalnika od rafinatu niearomatycznego (destylacja).

Destylacja ekstrakcyjna prowadzona jest w części kolumny poniżej punktu zasilania rozpuszczalnikiem, a destylacyjne wydzielenie rozpuszczalnika z rafinatu w górnej części kolumny powyżej punktu zasilania rozpuszczalnikiem. W części kolumny poniżej punktu zasilania rozpuszczalnikiem, wskutek obecności rozpuszczalnika, lotność węglowodorów niearomatycznych odniesiona do lotności węglowodorów aromatycznych jest znacznie wyższa od jedności. Powoduje to w efekcie stopniowe zmniejszenie zawartości węglowodorów niearomatycznych w fazie ciekłej płynącej ku dołowi kolumny i jednoczesny wzrost ich zawartości w strumieniu oparów. W części powyżej zasilania rozpuszczalnikiem lotność niektórych węglowodorów niearomatycznych względem węglowodoru aromatycznego jest niższa od jedności (np. dla układu metylocykloheksan-benzen wynosi w zależności od stężenia 0,5–0,8). Wynika stąd, że w górnej części kolumny destylacji ekstrakcyjnej zawartość mniej lotnych węglowodorów parafinowych w oparach płynących ku szczytowi kolumny ulega stopniowemu obniżaniu, natomiast wzrasta ich zawartość w fazie ciekłej (oroszeniu) zawracanej do dolnej części kolumny. Powoduje to dodatkowe obciążenie dolnej (ekstrakcyjnej) części kolumny. Jednocześnie wzrost zawartości składnika automatycznego w oparach powoduje zwiększenie strat technologicznych węglowodorów aromatycznych.

Istnieją rozwiązania częściowo eliminujące tę niedogodność technologiczną przez podawanie rozpuszczalnika na najwyższą półkę kolumny i ponowną destylację rafinatu niearomatycznego w oddzielnej kolumnie (pat. RFN 2139146). Jednak i w tym przypadku duża część mniej lotnych węglowodorów niearomatycznych pozostaje w wywarze kolumny destylacji rafinatu niearomatycznego i łącznie z rozpuszczalnikiem jest zawracana do kolumny destylacji ekstrakcyjnej. Wprowadzony łącznie z rozpuszczalnikiem strumień węglowodorów niearomatycznych dodatkowo obciąża kolumnę destylacji ekstrakcyjnej, co powoduje konieczność podawania większej ilości rozpuszczalnika i stosowanie kolumny o wyższej sprawności w celu otrzymania węglowodorów aromatycznych o wysokiej czystości.

W znanych rozwiązaniach procesu destylacji ekstrakcyjnej z podawaniem rozpuszczalnika na szczyt kolumny stosowane są rozpuszczalniki o wysokiej temperaturze wrzenia lub mieszaniny tych rozpuszczalników. W przypadku stosowania mieszaniny rozpuszczalników zarówno temperatura wrzenia każdego ze składników jak i temperatura wrzenia mieszaniny jest wyższa od temperatury ustalonej na półce zasilanej rozpuszczalnikiem.

W żadnym ze znanych rozwiązań, w których jako rozpuszczalniki stosowane są mieszaniny N-metylopirolidon-woda, nie wprowadza się rozpuszczalnika na szczyt kolumny w którym panuje temperatura powyżej 100°C, gdyż na podstawie ogólnych zasad procesu można byłoby spodziewać się natychmiastowego odparowania zawartej w rozpuszczalniku wody. W trakcie prowadzonych badań, nieoczekiwanie okazało się, że wystarczy obniżyć temperaturę wprowadzonego mieszanego rozpuszczalnika do ok. 80°C, aby zapobiec temu zjawisku i osiągnąć bardzo korzystny stopień rozdziału węglowodorów od benzenu, wykorzystując przy tym w pełni całą wysokość kolumny destylacyjnej do tego rozdziału, mimo że temperatura na półce zasilanej jest wyższa od 100°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do kolumny destylacji ekstrakcyjnej, zasilanej w środkowej części mieszaniną benzenu i węglowodorów aromatycznych, na najwyższą półkę tej kolumny podawana jest mieszanina N-metylopirolidonu i wody o zawartości wody od 5–25% wagowych i temperaturze 80°C. Ze szczytu tej kolumny odprowadzana jest mieszanina węglowodorów niearomatycznych zawierająca niewielkie ilości N-metylopirolidonu i wody, która jest poddawana przeciwpądowej ekstrakcji wodą. Ciecz wyczerpana z dołu tej kolumny zawierająca benzen, N-metylopirolidon i wodę podawana jest do środkowej części drugiej kolumny, kolumny regeneracyjnej. Destylat z tej kolumny po skropleniu rozdziela się na dwie fazy, przy czym fazę węglowodorową stanowi benzen wysokiej czystości – produkt finalny, a fazę dolną woda. Faza wodna częściowo przesyłana jest do obiegu rozpuszczalnika łącznie z cieczą wyczerpaną kolumny, regeneracyjnej a częściowo do przeciwpądowego ekstraktora. W ekstraktorze tym zachodzi proces wydzielania N-metylopirolidonu z mieszaniny węglowodorów niearomatycznych stanowiącej destylat kolumny do destylacji ekstrakcyjnej. Wodny ekstrakt N-metylopirolidonu zawracany jest do obiegu rozpuszczalnika, natomiast frakcja węglowodorowa stanowi jeden z produktów procesu.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie węglowodorów aromatycznych o niskiej zawartości węglowodorów niearomatycznych wynoszącej 20–50 ppm, obniżenie ilości węglowodoru aromatycznego traczonego we frakcji niearomatycznej oraz na obniżenie ilości cyrkulującego rozpuszczalnika i tym samym obniżenie zużycia energii.

Jedno z możliwych rozwiązań technologicznych realizacji sposobu według wynalazku przedstawiono na rysunku.

Przykład I. Do kolumny destylacji ekstrakcyjnej I o sprawności 18 pólk teoretycznych podawano strumieniem 2 na najwyższą półkę 500 kg/godz rozpuszczalnika o składzie podanym w tablicy 1 (N-metylopirolidon – 400,00, woda – 75,00, benzen – 25,00) o temperaturze 80°C. Do środkowej części tej kolumny wprowadzano strumieniem 1 100 kg/godz. frakcji benzenowej o temperaturze 85°C. Stosowano orosienie 1:20. Ze szczytu kolumny I odbierano strumieniem 3 destylat niearomatyczny, który częściowo zawracano do kolumny jako orosienie. Fazę wodną destylatu niearomatycznego w ilości 0,380 kg/godz. przesyłano strumieniem 6 do cyrkulującego rozpuszczalnika, a fazę organiczną w ilości 2,726 kg/godz. przesyłano strumieniem 4 do przeciwpłądowego ekstraktora III. Ciecz wyczerpaną z kuba kolumny destylacji ekstrakcyjnej I strumieniem 5 przesyłano do środkowej części kolumny regeneracyjnej II o sprawności 12 pólk teoretycznych. Kolumna regeneracyjna pracowała pod normalnym ciśnieniem przy orosieniu 1:0,3. Ze szczytu kolumny regeneracyjnej II odprowadzano destylat aromatyczny strumieniem 7, którego część zawracano do kolumny jako orosienie. Pozostała część destylatu w ilości 107,286 kg/godz. zawierała 10,000 kg/godz. fazy wodnej i 97,286 kg/godz. fazy organicznej. Fazę wodną z destylatu aromatycznego w ilości 6,500 kg/godz. strumieniem 10 zawracano do obiegu cyrkulującego rozpuszczalnika. Ciecz wyczerpaną z kolumny regeneracyjnej II (strumień 8) w ilości 489,540 kg/godz. łącznie ze strumieniami 6, 10 i 13 zawracano do kolumny destylacji ekstrakcyjnej. Pozostałą część fazy wodnej w ilości 3,500 kg/godz. przesyłano strumieniem 9 do górnej części przeciwpłądowego ekstraktora III. W wyniku ekstrakcji odbierano strumieniem 12 fazę organiczną nie zawierającą N-metylopirolidonu i strumieniem 13 fazę wodną zawierającą N-metylopirolidon, którą zawracano do obiegu rozpuszczalnika. Fazę organiczną destylatu aromatycznego stanowił benzen o wysokiej czystości, który odbierano strumieniem 11. Otrzymany benzen zawierał 20 ppm węglowodorów niearomatycznych a jego temperatura krzepnięcia wynosiła 5,51°C. Stopień odzysku benzenu wynosił 98,68%. Składy podstawowych strumieni w przykładzie I przedstawiono w tablicy 1.

Dla porównania według sposobu ogólnie znanego, w układzie kolumna destylacji ekstrakcyjnej o sprawności 18 pólk teoretycznych, rozpuszczalnik podawany na wysokości odpowiadającej 15 półce teoretycznej, kolumna regeneracyjna o sprawności 12 pólk teoretycznych, stosując te same parametry procesu i tą samą ilość rozpuszczalnika jak w przykładzie I, otrzymano benzen o zawartości 490 ppm węglowodorów niearomatycznych i temperaturze krzepnięcia 5,41°C. Stopień odzysku benzenu wyniósł 97,97%.

Tablica 1. (w kg/godz)

Strumień Nr	1	2	3	11	8	13	12
n-heksan	0,037	—	0,037	—	—	—	0,037
n-heptan	0,124	—	0,124	—	—	—	0,124
cykloheksan	1,055	—	1,055	—	—	—	0,055
metylocykloheksan	0,200	—	0,198	0,002	—	—	0,198
benzen	98,584	25,000	1,300	97,284	25,000	—	1,300
woda	—	75,000	—	—	64,620	3,500	—
N-metylo-pirolidon	—	400,00	0,012	—	399,920	0,012	—
razem	100,00	500,000	2,726	97,286	489,540	3,512	2,714

Przykład II. Do kolumny destylacji ekstrakcyjnej I o sprawności jak w przykładzie I podawano strumieniem 2 na najwyższą półkę 500 kg/godz rozpuszczalnika o składzie jak w tablicy 2 i temperaturze 80°C. Do środkowej części tej kolumny wprowadzono strumieniem 1 100 kg/godz frakcji benzenowej o temperaturze 85°C. Stosowano orosienie 1:20. Ze szczytu kolumny I strumieniem 3 odbierano destylat niearomatyczny, który częściowo zawracano do kolumny jako orosienie. Fazę wodną destylatu niearomatycznego w ilości 0,247 kg/godz zawracano strumieniem 6 do cyrkulującego rozpuszczalnika, a fazę węglowodorową strumieniem 4 przesyłano do przeciwpłądowego ekstraktora III. Ciecz wyczerpaną z kolumny I przesyłano strumieniem 5 do środkowej części kolumny regeneracyjnej II pracującej w warunkach jak w przykładzie I. Ciecz wyczerpaną z kolumny II przesyłano strumieniem 8 do kolumny I. Fazę wodną odprowadzanego z kolumny II destylatu częściowo w ilości 6,207 kg/godz strumieniem 10 zawracano do obiegu rozpuszczalnika.

Pozostałą część fazy wodnej strumieniem 9 kierowano do przeciwpłądowego ekstraktora III, z którego po ekstrakcji odprowadzano strumieniem 12 frakcję niearomatyczną nie zawierającą N-metylopirolidonu i wodny

roztwór N-metylopirolidonu strumieniem 13 kierowano do obiegu rozpuszczalnika. Fazę organiczną (strumień 11) destylatu kolumny II stanowił benzen o zawartości 250 ppm węglowodorów niearomatycznych i temperaturze krzepnięcia 5,48°C. Stopień odzysku benzenu wyniósł 99,56%. Skład niektórych strumieni w przykładzie drugim przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2 (w kg/godz)

Strumień Nr	1	2	4	11	8	13	12
n-heksan	0,037	—	0,037	—	—	—	0,037
n-heptan	0,124	—	0,120	0,004	—	—	0,120
cykloheksan	1,055	—	0,055	—	—	—	1,055
metylo-cykloheksan	0,200	—	0,179	0,021	—	—	0,179
benzen	98,584	25,000	0,460	98,124	25,000	—	0,460
woda	—	75,000	—	—	64,892	3,500	—
N-metylopirolidon	—	400,000	0,014	—	399,924	0,014	—
razem	100,000	500,000	1,865	98,149	489,816	3,514	1,851

Przykład III. Do kolumny destylacji ekstrakcyjnej I na najwyższą półkę wprowadzono strumieniem 2 360 kg/godz rozpuszczalnika o temperaturze 75°C, a do środkowej części tej kolumny frakcję benzenową strumieniem 1 o temperaturze 85°C. Parametry pracy kolumny i sprawność kolumny jak w przykładzie I. Ekstrakcję fazy organicznej destylatu niearomatycznego i regenerację prowadzono w parametrach jak w przykładzie I. Wielkość podstawowych strumieni i ich skład przedstawiono w tablicy 3.

W wyniku procesu otrzymano rafinat niearomatyczny nie zawierający rozpuszczalnika (N-metylopirolidonu) i benzen zawierający 190 ppm węglowodorów niearomatycznych. Temperatura krzepnięcia benzenu wyniosła 5,48°C. Stopień odzysku benzenu wyniósł 98,64%.

Tablica 3. (w kg/godz)

Strumień Nr	1	2	4	11	8	13	12
n-heksan	0,037	—	0,037	—	—	—	0,037
n-heptan	0,124	—	0,124	—	—	—	0,124
cykloheksan	1,055	—	1,055	—	—	—	1,055
metylocykloheksan	0,200	—	0,182	0,018	—	—	0,182
benzen	98,584	19,000	0,349	97,235	19,000	—	1,349
woda	—	36,000	—	—	25,640	3,500	—
N-metylopirolidon	—	305,000	0,012	—	304,925	0,012	—
razem	100,000	360,000	2,759	97,253	349,565	3,512	2,747

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania czystych węglowodorów aromatycznych z mieszaniny zawierającej węglowodory aromatyczne i niearomatyczne pochodzenia petrochemicznego lub karbochemicznego metodą destylacji ekstrakcyjnej z zastosowaniem selektywnego rozpuszczalnika krążącego w obiegu zamkniętym, z n a m i e n n y t y m, że selektywny rozpuszczalnik stanowiący mieszaninę N-metylopirolidonu i 5–25% wagowych wody o temperaturze 80°C podaje się na najwyższą półkę kolumny do destylacji ekstrakcyjnej, frakcję niearomatyczną odbieraną ze szczytu tej kolumny poddaje się przeciwprądowej ekstrakcji wodą a otrzymaną, w wywarze kolumny mieszaninę węglowodorów aromatycznych i rozpuszczalnika rozdziela się znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako selektywny rozpuszczalnik stosuje się ekstrakt wodny otrzymywany z ekstrakcji frakcji niearomatycznej połączony z fazą wodną destylatu aromatycznego oraz z cieczą wyczerpaną z kolumny regeneracyjnej.

