

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

A bejelentés napja: (22) 78.06.30. (21) GO-1410

A bejelentés elsőbbsége: (33) DD: (32) 77.07.01.
(31) (WP C 07 C/199 825)

A közzététel napja: (41) (42) 1983.11.28.

Megjelent: (45) 1986. december 31.

(11)

184119

Nemzetközi
osztályjelzet:

(51) NSzO₃
C 07 C 29/74



Feltaláló(k): (72)

BECKER Franz-Jörg, okl. vegyész, Lipcse
KÖTTER Joachim, okl. mérnök, Böhlen
Dr. SCHLEY Hans, okl. vegyész, Markkleeberg
TÖRPEL Gerhard, vegyész-mérnök, Markkleeberg, DD

Szabadalmas: (73)

VEB „Otto Grotewohl” Böhlen,
Böhlen, DD

(54) ELJÁRÁS POTENCIÁLIS POLIMERKÉPZŐK ÉS POLIMEREK ELKÜLÖNÍTÉSÉRE GLIKOLOKBÓL

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás potenciális polimerképzők és polimerek elkülönítésére glikolokból. A gáznemű vagy folyékony szénhidrogének termikus bontása során képződő bontási gázokat glikolokkal szárítják, és az elhasznált glikolt vízmentesíteni és regenerálni kell.

A találmány szerint a használt glikolok regenerálás előtt úgy távolítják el a potenciális polimerképzőket és a polimereket, hogy a gázmosóból érkező glikolhoz 3–15 tf%, előnyösen 5–10 tf% toluolban és/vagy a szénatomos aromás vegyületekben gazdag, glikolban korlátozottan oldódó szénhidrogénelegyet, illetve toluolt és/vagy 8 szénatomos aromás vegyületeket, majd 5–20 tf%, előnyösen 5–12 tf% vizet adnak, és utána az elegyet 5–40 tf%, előnyösen 10–30 tf% olyan paraffin-naftén jellegű szénhidrogén-eleggyel extrahálják, amelynek forrástartomány a benzin forrástartományába esik.

A találmány tárgya eljárás potenciális polimerképzők és polimerek elkülönítésére olyan glikolokból, amelyeket gáznemű vagy folyékony szénhidrogének termikus bontásából származó, főleg olefineket és diolefineket tartalmazó, nedves gázok szárítására használtak fel, és amelyekből utána az abszorbeált vizet önmagában ismert módon termikus regenerálás útján eltávolítják.

A gáznemű vagy folyékony szénhidrogének hőbontásának célja, hogy minél több rövidszénláncú olefin képződjék. A hőbontás során keletkező gázok desztillációs szétválasztása előtt a gázokat lehűtve elválasztják belőlük a technológiai vizet, és még a nedvesség nyomait is kivonják.

Ismert a gázok vízmentesítése olyan gázmosás révén, amelynek során folyamatosan regenerálható folyékony abszorbeáló szerrel, a szükséges alacsony harmatpont elérése céljából előnyösen például glikolokkal, így di-, tri- és tetraetilén-glikollal vagy -propilén-glikollal kötik el a vizet.

A pirolitikus kemencéből érkező gáz szárítás előtt a hőbontás kondenzátumainak (pirolízis-olaj, pirolízis-benzin) és a technológiai víznek az elválasztására szolgáló több fokozaton, például olaj- és gázmosáson, majd többlépcsős nyomásfokozáson halad át, ahol a gáz nyomását egyidejű lehűtése mellett például 1,6 MPa értékre fokozzák és a kondenzátumok kiválnak. A szárító kolonnába belépő gáz mégis vízgőzön kívül még egyszerűen vagy többszörösen telítetlen, 5–10 szénatomos szénhidrogéneket, például izoprént, ciklopentadiént, sztirolt és metilsztirolokat, valamint 6–8 szénatomos aromás vegyületeket tartalmaz. Ezek a szénhidrogének, különösen a diolefinek, sztirolok és aromás vegyületek például trietilén-glikolban jól, esetenként igen jól oldódnak. A glikol tehát nemcsak a vizet, hanem az említett szénhidrogéneket is kimossa; az utóbbiakból az abszorbeálószer, például a trietilén-glikol akár 15 %-ot is tartalmazhat.

Ismert továbbá, hogy a gázmosásból érkező, vizet és szénhidrogéneket tartalmazó glikolt az abszorbeált víz eltávolítása céljából 423–493 K hőfokra melegítik, amikor az oldott szénhidrogének egy része, főleg a diolefinek és sztirolok, polimerizálódnak. Az említett telítetlen vegyületeket az alábbiakban potenciális polimerképzőknek nevezzük. A fenti technológiai feltételek mellett a polimerek – nem illékony jellegük miatt – felusulnak a glikolban. Egy bizonyos, nem ismert határkoncentráció túllépése után a polimer szükségszerűen lerakódik, mégpedig főleg a hőcserélőkben, a regeneráló rendszer kolonnájában, és végül a berendezés meghibásodik.

A glikolt regeneráló berendezések zavartalan üzemeltetésére, a polimerképződés és lerakódás megszüntetésére már számos eljárást javasoltak.

Igy például a glikolban oldott potenciális polimerképzők egy része közömbös gáznemű közeggel, így túlhevített vízgőzzel sztrippelve 393–453 K hőfokon eltávolítható. Csak ezt követően melegítik a glikolt a bontási gáz alacsonyabb harmatpontjának eléréséhez szükséges 473–493 K víztelenítési hőmérsékletre. A víztelenítés gázzal végzett sztrippelés által hatékonyan fo-

kozható. Az eljárás hátránya, hogy a potenciális polimerképzőket tartalmazó glikol felhevítése, és így a polimerképződés nem mindig elkerülhető. Kimutatható volt, hogy a polimerek nemcsak a 473–493 K hőfokon végzett vízmentesítés során keletkeznek, hanem már a sztripp-kolonna előtti hőcserélőkben és a glikol sztrippelése közben is.

Ismert továbbá a glikol víztelenítése olyan hőfokon, amelyen a polimerképződés messzemenően visszaszorul, azaz a vákuumos regenerálás. Annak berendezési és energia költsége azonban igen nagy, emellett a glikol-vesztesség tekintélyes.

Ismert az is, hogy a víztartalmú glikolhoz vízzel azeotrop elegyet alkotó szerves oldószert adnak; a végleges regenerálás előtt a képződött azeotropot ledesztillálják. Így a glikol víztelenítésének hőfokát csökkentik ugyan, a potenciális polimerképzők és a polimerek azonban nem távolíthatók el a glikolból.

Egy további javaslat szerint a glikolban lévő potenciális polimerképzőket a víz deszorbeálása előtt katalitikusan olyan szénhidrogénekké kell hidrogénezní, amelyek a következő lépést képező regenerálásban már nem képesek polimerizálódni. E folyamat exoterm jellege miatt azonban szükséges, hogy a nyomásmentesítés és a sztrippelés műveletét a hidrogénezéssel összekapcsolják, ami ezen megoldás technikai ráfordítását tetemesen növeli.

A technika állásához továbbá olyan megoldás is tartozik, amely szerint az extrakció vagy extrakciós desztilláció során alkalmazott, polimereket vagy egyéb nem illékony vegyületeket tartalmazó oldószerekhez, így például etilén-glikolhoz 30–80 K magasabb forráspontú aromás frakciót adnak kis mennyiségben, és az oldószert desztillációval tisztítjuk. A megoldás hátránya, hogy alacsony, legfeljebb közepesen magas forrástartományú oldószerekre korlátozódik. Az eljárás nagyobb mólsúlyú glikolokra, így az 551 K fokon forró trietilén-glikolra való adaptálása azzal a problémával járna, hogy iparilag használatos, 581 és 631 K közötti forráspontú aromás frakciókat kellene biztosítani, emellett a glikol hőterhelése már a bomlás közelébe érne. A vákuum-desztilláció mind a beruházási költséget, mind az energia költséget jelentősen növelné, tehát nem volna gazdaságos.

Egy másik ismert eljárás szerint a potenciális polimerképzőket és a polimereket extrahálással távolítják el a glikolból; az ehhez szükséges extraháló szernek a glikollal szemben elég tág heterogén keveréktartománya kell, hogy legyen, ugyanakkor a polimereket a potenciális polimerképzőket elég jól kell, hogy oldja. Ismert, hogy a nafta, a legolcsóbb paraffin-naftén jellegű extrahálószer glikollal szembeni heterogén keveréktartománya elég nagy, a polimerekkel szembeni eloszlási tényezője azonban alacsony, így az elhasznált glikol szennyező-tartalmának csak 1/3-át, legjobb esetben 2/3-át lehet extrahálni. Az eljárás további nagy hátránya, hogy igen nagy mennyiségű oldószert, mégpedig a trietilén-glikolra vonatkoztatva 50–200 tf% szükséges. Hátrányos továbbá, hogy főleg nagyobb mólsúlyú polimerekkel szemben az extrakció hatásfoka alacsony.

A találmány célja a polimerek képződésének, kicsapódásának, lerakódásának elkerülésére ismert eljárások hátrányainak megszüntetésére, a pirolízis berendezések üzemzavarának elhárítása.

A találmány feladata tehát olyan eljárás kidolgozása volt, amellyel gazdaságos módon a polimereknek a glikolrecirkulációban bekövetkező képződése, kicsapódása és lerakódása sikeresen megakadályozható a potenciális polimerképzők és a már képződött polimerek regenerálás előtti elválasztása útján.

A találmány tárgya tehát eljárás potenciális polimerképzők és polimerek elkülönítésére olyan glikolokból, amelyeket gáznemű vagy folyékony szénhidrogének termikus bontásából származó, főleg olefineket és diolefineket tartalmazó, nedves gázok szárítására használtunk, majd aromás szénhidrogént és vizet hozzáadva paraffinaftén jellegű szénhidrogénnel extrahálunk és utána termikusan regenerálunk. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy a gázmosóból érkező glikolt a paraffinaftán jellegű szénhidrogénnel végzett extrahálás előtt egészében vagy részarámban folyamatosan vagy szakaszosan toluolban és/vagy aromás C_8 -szénhidrogénekben dús, glikolban korlátozottan oldódó szénhidrogén-eleggyel, illetve tiszta toluollal és/vagy aromás C_8 -szénhidrogénnel telítettségig feldúsítjuk, majd 323 K fok alatti hőmérsékleten a glikolhoz a benne lévő potenciális polimerképzők és polimerek és a többi szénhidrogén kiszorításához elegendő vizet adunk, és az ezt követő extrahálás során paraffinaftán jellegű szénhidrogénként a tiszta glikolra vonatkoztatva 5–40 tf% olyan paraffinaftán jellegű szénhidrogént alkalmazunk, amelynek forrástartományja a benzin forrástartományába esik.

Azt találtuk, hogy a gázmosóból érkező glikolban, például trietilenglikolban lévő szénhidrogének oldhatóságát szelektív módon csökkenthetjük, ha a glikol víztartalmát 3–20 tf%-kal, előnyösen 5–12 tf%-kal növeljük. Meglepő módon a kiszorított szénhidrogének a potenciális polimerképzők és a polimerek tekintélyes részét tartalmazzák. Ez az effektus a találmány szerint a polimerképzők és polimerek egyidejű eltávolítására használható fel. Amikor vizet adunk a glikolhoz, a szénhidrogének részben finomdiszperz formájában válnak ki. A kiszorított szénhidrogénfázis és a glikol-fázis szétválasztásának időtartamát azzal rövidíthetjük meg technikai folyamat esetében is elfogadható értékre, hogy 293–323 K fokon 5–40 tf%, előnyösen 10–30 tf% olyan paraffinaftán jellegű szénhidrogén-elegyet adunk a glikolhoz, amelynek forrástartományja a benzin forrástartományába esik. Paraffinaftén jellegű szénhidrogének a víztartalmú glikolokban, például trietilenglikolban gyakorlatilag nem oldódnak.

A leírt módon a glikolban lévő polimerek akár 70 %-át, továbbá az oldott szénhidrogének lényeges részét távolíthatjuk el. Különösen előnyös, hogy a polimereken kívül főleg a potenciális polimerképzőket távolíthatjuk el a glikolból, ami a brómszám lényeges csökkenése révén mutatható ki. A találmány szerinti eljárásban a brómszám csökkenése mindig nagyobb,

mint amilyen volna, ha a szénhidrogének egyenlő arányban távoznának. Ez azt jelenti, hogy éppen a káros, azaz a polimerképződésért felelős telítetlen szénhidrogéneket tudjuk eltávolítani szelektív módon.

A találmány értelmében adagolt aromás vegyületek a glikolban korlátozottan oldódnak, és ha a glikolt telítettségig feldúsítjuk a toluollal és/vagy aromás C_8 szénhidrogénekkel, akkor a víz hozzáadásával kiváltott kiszorítás sokkal erősebb lesz. E célból toluolban és/vagy aromás C_8 -szénhidrogénekben gazdag szénhidrogén-elegyet használhatunk, adagolhatjuk azonban a tiszta toluolt vagy aromás C_8 -szénhidrogént is. Általában 3–15 tf%, előnyösen 5–10 tf% aromás szénhidrogént adagolunk a glikolhoz. Sok benzolt tartalmazó szénhidrogén-elegyek kevésbé alkalmasak, mert a benzol glikolban már viszonylag oldékony. Amennyiben a bontásból származó gáz már aromás vegyületeket tartalmazott és ezek egy része a glikolban abszorbeálódott, a hozzáadandó mennyiség ennek megfelelően csökken.

A termikus bontásból származó gáz szárítására felhasznált regenerálandó glikol általában 2–3 tf% vizet tartalmaz. A találmány szerinti vízhozzáadás (5–20 tf%, előnyösen 8–12 tf%) elegendő olyan mennyiségű szénhidrogén kiszorításához, amely a meglévő potenciális polimerképzők és polimerek 80 %-át tartalmazza.

A paraffinaftén jellegű szénhidrogének intenzív belekeverése a fázisok szétválasztását gyorsítja, emellett a bontási gázból származó, többnyire telítetlen szénhidrogének kiválasztását is intenzíválja, az eljárás tehát bifunkcionális. A potenciális polimerképzők és polimerek egy része a kiszorítás következtében már diszperz fázisként van jelen a glikolban, míg a glikolban még oldott polimerek az aromás vegyületek hozzáadásából adódó kedvezőbb elosztási tényező alapján az extraktumba mennek át, tehát a glikol különböző elv szerint lezajló két folyamatban mentesül a polimerképzőktől és polimerektől.

A találmány szerinti megoldás lényeges ismérve, hogy az ismert megoldásokhoz képest több polimerképzőt, polimert, szénhidrogént tudunk eltávolítani, amit csak az aromás vegyületek feldúsítása, a vizes kiszorítás és a paraffinaftén jellegű szénhidrogének hozzáadása tett lehetővé.

A polimerek és potenciális polimerképzők eltávolítását célzó eljárásnak a gázmosóból érkező glikol egészét vagy annak egy részarámát vethetjük alá.

A találmány szerinti eljárásban a glikol szénhidrogéntartalma kevésbé csökken, mint a polimertartalma és a jódszám. A glikolban maradó, többnyire aromás szénhidrogének (így benzol) a termikus regenerálás során azonban nem okoznak nehézséget, nem tökéletes eltávolításuk tehát nem szól az eljárás ellen. A technológiai folyamat szempontjából az lényeges, hogy a polimereket és a telítetlen szénhidrogéneket jobban, szelektívetben tudjuk eltávolítani: ez a nagyobb maradék szénhidrogén ellenére alacsonyabb jódszámban jut kifejezésre.

A polimerek és potenciális polimerképzők eltávolítására irányuló találmány szerinti eljárás alkalmazása

esetén kiméletes hőfokon, gazdaságos módon tudjuk megelőzni az olyan üzemi zavarokat, amelyek a polimereknek a glikolkörben, azaz a hőcserélőkben és regeneráló kolonnákban történő lerakódásának következményei. Az eljárás gazdaságos jellege abban is megnyilvánul, hogy a szükséges segédanyagok (aromás szénhidrogének, víz, nafta) magában az etilén berendezésben állnak rendelkezésre. A segédanyagok szükséges mennyisége csekély, és az anyagok regenerálhatók.

A találmány szerinti eljárás további előnye a minimális műszaki ráfordítás és az egyszerű technológia.

A találmány szerinti eljárást az alábbiakban két példa segítségével közelebbről megvilágítjuk.

1. példa

Ipari minőségű trietilénlikolt (0,7 t % di-, 98,7 t % tri- és 0,6 t % tetraetilénlikolból áll) kiveztünk az etilén-berendezésből, ahol a 4. nyomásfokozó lépcsőben a termikus bontásból származó gáz 308 K fokon és 1,5 MPa nyomáson végzett szárításához használtuk. Nyomásmentesítés után a trietilénlikolt 10,2 tf% szénhidrogéneket és 2,0 g/l polimereket tartalmazott, brómszáma 6,8 gBr/100 g volt.

A fenti glikol 1000 ml-jéhez 318 K fokon először toluol és xilol 60:40 arányú elegyének 100 ml-jét, utána 100 ml vizet adtunk, és az elegyet közepesen gyorsan forgó keverőművel felszerelt keverőben (mintegy 1000 perc⁻¹) 300 ml paraffin-naftén jellegű szénhidrogén-eleggyel (Straightrun könnyű benzin, forrástartomány 313–433 K) összekevertük. Egy órás ülepítés után a fázisokat elválasztjuk egymástól. A polimerektől, polimerképzőktől és egyéb szénhidrogénektől messzemenően mentes glikol még 6,0 tf% szénhidrogéneket és 0,35 g/l polimereket tartalmazott, jódszáma 0,8 gBr/100 g volt. Ez annyit jelent, hogy a szénhidrogén-tartalom 41,2 %-kal, a polimer-tartalom 82,5 %-kal és a brómszám 88,2 %-kal csökkent. (A polimerek mennyiségét többszörös triklóretilén és xilolos extrakcióval határoztuk meg, és a kapott értéket szénhidrogénmentes trietilénlikolra átszámítottuk.

2. példa

Az etilén-berendezés 4. és 5. nyomásfokozó lépcsője között 308 K fokon és 1,5 MPa nyomáson a bontási gáz szárítására használt trietilénlikolt 473 K fokon termikusan regeneráljuk. Regenerálás előtt egy 1,8

m³/óra térfogatú részáramot elvezetünk és 0,3 MPa nyomásra expandálunk. A 11,7 tf% szénhidrogéneket és 2,52 g/l polimereket (az 1. példa szerint meghatározva) tartalmazó trietilénlikolt brómszáma 6,8 gBr/100 g volt. A trietilénlikolt telítettségig 0,108 m³/h toluol-xilol-frakcióval dusítjuk (sűrűség: 0,857 g/cm³, forrástartomány 389–420 K, összetétele: 0,5 t % benzol, 46,0 t % toluol, 21,0 t % 9 szénatomos aromás vegyületek 15,0 t % alifás/paraffinos vegyületek). Az elegyhez 308 K fokon 0,18 m³/óra vizet adunk, majd 0,54 m³/óra főleg paraffin-naftén jellegű, hőbontás kiindulási anyagként használatos benzint (sűrűség 0,711 g/cm³) keverünk hozzá a vezetéknek egy keverő szakaszán. Az elválasztó edényben, átlagban 1 óra tartózkodási idő után a fázisokat elválasztjuk egymástól.

Az elválasztott trietilénlikolt 6,5 tf% szénhidrogéneket és 0,36 g/l polimert tartalmaz, brómszáma 1,4 gBr/100 g. A szénhidrogén-tartalom 43,6 %-kal, a polimer-tartalom 85,7 %-kal és a brómszám 83,7 %-kal csökkent.

A kezelt trietilénlikolt a termikus regeneráláshoz vezetjük.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás potenciális polimerképzők és polimerek elkülönítésére olyan glikolokból – amelyeket gáz-nemű vagy folyékony szénhidrogének termikus bontásából származó, főleg olefineket és diolefineket tartalmazó, nedves gázok szárítására használunk és a polimerek elkülönítése után termikusan regenerálunk – aromás vegyületek és víz hozzáadása mellett 323 K fok alatt paraffin-naftén jellegű szénhidrogénekkal végzett extrahálás útján, azzal jellemezve, hogy a gázmosóból érkező glikolhoz 3–15 t tf%, előnyösen 5–10 tf% toluolban és/vagy 8 szénatomos aromás vegyületekben gazdag, glikolban korlátozottan oldódó szénhidrogén-elegyet, illetve toluolt és/vagy 8 szénatomos aromás vegyületeket, majd 5–20 tf%, előnyösen 5–12 tf% vizet adunk, és utána az elegyet 5–40 tf%, előnyösen 10–30 tf% olyan paraffin-naftén jellegű szénhidrogén-eleggyel extraháljuk, amely forrástartománya a benzin forrástartományába esik.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a termikus regenerálás előtt a glikolt egészében vagy részáramban, szakaszosan vagy folyamatosan extraháljuk.