



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.I.1964 (P 103 462)

Pierwszeństwo _____

Opublikowano 3.I.1967

Kl. 23 b, 1/05

MKP C 10 g 25/02

UKD

BIBLIO

Urzędu Patentowego
Polski

Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Stefan Niementowski, mgr
Jerzy Chachulski, dr Stanisław Urbańczyk

Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

**Sposób rozdzielania węglowodorów aromatycznych
od niearomatycznych zawartych w produktach destylacji
ropy naftowej wrzających w temperaturach 40—360°C**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych drogą cyklicznej adsorpcji na żelu krzemionkowym i (lub) glinokrzemianach, pozwalający uzyskać z destylatów naftowych w jednym procesie produkt nie zawierający węglowodorów aromatycznych, stanowiący surowiec do produkcji środków powierzchniowo czynnych, a także dla przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego itp., oraz koncentrat węglowodorów aromatycznych mający zastosowanie jako rozpuszczalnik lub dodatek do paliw silnikowych.

W technice rafinerijnej znane są sposoby rozdzielania węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych na żelu krzemionkowym prowadzące do otrzymania czystych węglowodorów aromatycznych, lub produktów pozbawionych tych węglowodorów. W sposobach tych stosuje się zawracanie na złożo adsorbenta frakcji pośrednich (powrotnych). W znanych procesach rozdzielania węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych na żelu krzemionkowym przed zawracaniem na złożo adsorbenta uwalnia się zawsze w oddzielnym urządzeniu frakcje powrotne od desorbenta. Postępowanie takie komplikuje technologię i powoduje wzrost kosztów procesu.

Jako produkty końcowe otrzymuje się przy tym albo koncentraty o stężeniu węglowodorów aromatycznych w granicach 90—97% wagowych i frakcję zawierającą do 5% tych węglowodorów,

2

albo frakcję niezawierającą węglowodorów aromatycznych i równoległe frakcję aromatyczną zawierającą do 50% tych węglowodorów.

5 Stwierdzono, że produkt niezawierający węglowodorów aromatycznych oraz koncentrat tych węglowodorów o stężeniu 70—80% wagowych można otrzymać w jednym procesie stosując półciągły, cykliczny sposób rozdzielania.

10 W sposobie według wynalazku do procesu zawraca się wycieki pośrednie z kolumny adsorpcyjnej bez uprzedniego usuwania desorbenta i w końcowym wyniku procesu otrzymuje się rafinat pozbawiony węglowodorów aromatycznych oraz ekstrakt stanowiący koncentrat węglowodorów aromatycznych. Jako desorbent stosuje się medium silniej adsorbowane przez żel krzemionkowy niż węglowodory szeregow: parafinowego, naftenowego i olefinowego, a słabiej adsorbowane niż związki heterocykliczne i związki zawierające grupy polarne. Desorbent powinien różnić się znacznie temperaturą wrzenia od rozdzielanego produktu, nie musi natomiast stanowić czystego indywiduum chemicznego. Jako desorbent można stosować:
15 benzen, toluen, mieszaniny ksylenów, mieszaniny polimetylobenzenów, metylo- i dwumetylo-naftaleny oraz ich mieszaniny, przy czym dla frakcji cięższych np. 150—360°C wybiera się desorbent o niskiej temperaturze wrzenia to jest benzen lub
20 toluen, dla frakcji 40—150°C wybiera się desor-

bent o wysokiej temperaturze wrzenia np. metylnaftaleny.

Jako węglowodory aromatyczne określa się w sposobie według wynalazku węglowodory aromatyczne zawarte wyłącznie w surowcu wyjściowym.

Według wynalazku frakcję destylatów naftowych mieszczącą się w granicach temperatur wrzenia 40—360° C zawierającą 5—30% węglowodórów aromatycznych podaje się na złożo adsorbenta a po jej przejściu podaje się kolejno powrotną frakcję aromatyczną z poprzedniego cyklu procesu, desorbent i powrotną frakcję bezaromatyczną z poprzedniego cyklu procesu, przy czym frakcje powrotne podaje się bez destylacyjnego oddzielenia zawartego w nich desorbenta. Zapoczątkowanie procesu następuje przez podanie na złożo surowca, a następnie desorbenta. Otrzymuje się przy tym: frakcję bezaromatyczną, którą zawraca się jako frakcję powrotną bezaromatyczną do następnego cyklu i frakcję aromatyczną, której całość lub tylko pierwszą część zawraca się do następnego cyklu jako frakcję powrotną aromatyczną. Druga część może już z cyklu wstępnego stanowić produkt, to jest frakcję koncentratu aromatycznego. W każdym następnym cyklu pierwsza część wycieku bezaromatycznego stanowi produkt to jest frakcję bezaromatyczną (niearomatyczną) a druga część wycieku bezaromatycznego zawracana jest do następnego cyklu jako frakcja bezaromatyczna powrotna. Pierwsza część wycieku aromatycznego zawracana jest do procesu w następnym cyklu jako frakcja aromatyczna powrotna a druga część stanowi produkt to jest frakcję aromatyczną.

Poszczególne otrzymane frakcje końcowe: aromatyczną i bezaromatyczną po zakończeniu procesu uwalnia się od desorbenta przez rozdestylowanie otrzymując produkt pozbawiony węglowodórów aromatycznych oraz wysokoprocentowy koncentrat węglowodórów aromatycznych. Proces prowadzi się w kolumnach zaopatrzonych w dwa dna sitowe zabezpieczające warstwę adsorbenta, zamknięte pokrywami stożkowymi. Przestrzeń zawarta między dnem sitowym a stożkowym może być ewentualnie wypełniona elementami mającymi za zadanie równomierne rozprowadzenie strumienia cieczy i zmniejszenie tak zwanej martwej przestrzeni.

Przykład: W celu odaromatyzowania frakcji naftowej o temperaturze wrzenia 200—250° C na 1 tonę żelu krzemionkowego umieszczonego w kolumnie o średnicy 0,5 m i wysokości 10 m podaje się kolejno 600 l surowca to znaczy destylatu naftowego o temperaturze wrzenia 200—250° C i zawartości węglowodórów aromatycznych około 20%, 400 l powrotnej frakcji aromatycznej z poprzedniego cyklu procesu o zawartości 30% węglowodórów aromatycznych, 30% węglowodórów niearomatycznych i 40% benzenu, następnie 1000 l czystego benzenu i wreszcie 400 l bezaromatycznej frakcji powrotnej z poprzedniego cyklu procesu zawierającej 80% węglowodórów niearomatycznych surowca i 20% benzenu.

Nowy cykl rozpoczyna się z chwilą podania no-

wej partii surowca. Cykl odbioru produktów przedstawia się następująco: najpierw otrzymuje się produkt to jest frakcję bezaromatyczną w ilości 667 l o składzie 65% węglowodórów niearomatycznych i 35% benzenu, następnie bezaromatyczną frakcję powrotną w ilości 400 l zawierającą 80% węglowodórów niearomatycznych i 20% benzenu, którą podaje się na złożo żelu krzemionkowego w następnym cyklu procesu, w celu usuwania nadmiaru benzenu ze złoża adsorbentu, 400 l powrotnej frakcji aromatycznej o zawartości 30% węglowodórów aromatycznych, 20% węglowodórów niearomatycznych i 50% benzenu i drugi produkt, to jest frakcję aromatyczną w ilości 933 l zawierającą 13% węglowodórów aromatycznych, 5% węglowodórów niearomatycznych i 82% benzenu.

Ze stanowiących produkt końcowy frakcji bezaromatycznej i aromatycznej oddestylowuje się benzen. W procesie z 600 l destylatu naftowego o zawartości 20% węglowodórów aromatycznych otrzymuje się 434 l produktu niezawierającego węglowodórów aromatycznych i 166 l produktu o zawartości 72,5% węglowodórów aromatycznych.

Bezaromatyczna frakcja powrotna pobierana jest przy końcu fazy odaromatyzowania każdego cyklu, kiedy zawartość desorbenta jest w niej najmniejsza, co pozwala na zastosowanie jej do wymycia desorbenta ze złoża w następnym cyklu.

Powrotna frakcja aromatyczna pobierana jest w początkowej fazie desorpcji i zawiera więcej węglowodórów aromatycznych niż surowiec, oraz część desorbenta. Podanie jej w następnym cyklu po surowcu zwiększa efekt frakcjonujący złoża adsorbenta, gdyż przy większej zawartości węglowodórów aromatycznych złożo jest silniej obciążone węglowodorami aromatycznymi i łatwiej są z niego wymywane zaadsorbowane również węglowodory niearomatyczne. Dzięki temu otrzymuje się lepszy rozdział węglowodórów aromatycznych od niearomatycznych przy mniejszym zużyciu desorbenta. Proces cykliczny według wynalazku ma jeszcze tę zaletę, że pozwala na przerabianie surowca o zmiennych w szerokich granicach właściwościach takich jak np. ciężar właściwy 0,85—0,9 g/cm³, temperatura wrzenia w zakresie 40—360° C i zawartość węglowodórów aromatycznych 5—30%, co umożliwia przerabianie na tej samej instalacji frakcji surowców pochodzących z różnych gatunków rop naftowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania węglowodórów aromatycznych od niearomatycznych zawartych w produktach destylacji ropy naftowej wrzających w temperaturach 40—360° C na drodze cyklicznej adsorpcji na żelu krzemionkowym lub glinokrzemianach i następnie selektywnej desorpcji tych węglowodórów za pomocą desorbenta i pośrednich frakcji wraz z desorbentem, odbieranych z kolumny adsorpcyjnej, **znamienny tym**, że selektywną desorpcję węglowodórów prowadzi się zawracając do kolumny adsorpcyjnej najpierw pośrednią frakcję aromatyczną, po czym przez kolumnę przepuszcza się desorbent o temperaturze wrzenia

różniące się znacznie od temperatury wrzenia rozdzielanego produktu i silniej adsorbowany przez żel krzemionkowy niż węglowodory szeregów: parafinowego, naftenowego i olefinowego, a słabiej adsorbowany niż związki heterocykliczne i związki zawierające grupy polarne, a następnie pośrednią frakcję bezaromatyczną, przy czym kolejno z kolumny odbiera się najpierw frakcję bezaromatyczną, której pierwszą część odprowadza się jako rafinat, a drugą część otrzymaną w koń-

cowej fazie adsorpcji węglowodorów aromatycznych zawraca jako frakcję pośrednią bezaromatyczną a następnie frakcję aromatyczną, której pierwszą część odbieraną w początkowej fazie desorpcji węglowodorów aromatycznych zawraca się 5 jako frakcję pośrednią aromatyczną, a drugą część odprowadza się jako ekstrakt, po czym z rafinatu i ekstraktu oddziela się na drodze destylacyjnej desorbent.