



# PATENTCHRIFT 140 873

## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 873 (44) 02.04.80 Int. Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 C 7/06  
(21) WP C 07 C / 210 041 (22) 21.12.78

---

(71) siehe (72)

(72) Schober, Günter, Dr. Dipl.-Ing.; Scharf, Peter, Dipl.-Chem.;  
Sichtig, Harald, Dipl.-Chem.; Lippold, Felix, Dipl.-Ing.;  
Klempin, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Doms, Hans-Georg; Masche,  
Wilfried; Orschel, Klaus-Dieter, Dipl.-Ing.; Lüder, Christa,  
Dipl.-Chem.; Ewers, Günter, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Evelyn Lachmann, VEB Petrolchemisches Kombinat,  
Direktionsbereich Forschung und Entwicklung, Abt. Schutzrechte  
und Lizenzen, 133 Schwedt

---

(54) Verfahren zur Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoff-  
gemischen

---

(57) Die Erfindung betrifft ein destillatives Verfahren zur  
Trocknung von vorzugsweise C<sub>8</sub>-Aromatengemischen. Es soll mit  
geringem Aufwand an Apparatur und Betriebskosten ein trockenes  
Aromatengemisch mit einem Wassergehalt von < 50 ppm erzeugt  
werden. Erfindungsgemäß erfolgt die Trocknung destillativ mit  
nichtaromatischen bzw. aromatenenthaltenden nichtaromatischen  
Kohlenwasserstoffen, die in den Aromatengewinnungs- und  
-aufbereitungsanlagen anfallen.



Verfahren zur Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen

C 07 c 7/06

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen, die durch herkömmliche Prozesse der katalytischen Stoffwandlung wie Reformierung oder der thermischen Stoffwandlung wie Pyrolyse erzeugt, über Destillations- und Isomerisierungsschnitte weiterverarbeitet und aus denen durch Separationsprozesse wie z. B. Tieftemperaturkristallisation und/oder Adsorption an selektiven Adsorbentien bestimmte Komponenten isoliert werden können. Zum störungsfreien Betreiben dieser Separationsprozesse, insbesondere der Tieftemperaturkristallisation, ist es nötig, den Wassergehalt des Einsatzproduktes, der zwischen 100 und 500 ppm liegen kann, auf Werte unter 50 ppm abzusenken. Höhere Wasserkonzentrationen verursachen durch Eisbildung Verstopfungen in der Kristallisationsanlage, die verstärkt in Regelventilen, Zentrifugen und Rohrleitungen auftreten bzw. zur negativen Beeinflussung der Aktivität des Adsorbens führen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, zur Trocknung von Kohlenwasserstoffgemischen auf destillativem Wege binäre Azeotropbildner wie Benzol oder Toluol einzusetzen.

Diese Verfahrensweise gestattet jedoch nur eine Absenkung des Wassergehaltes auf ca. 1000 ppm, der für Einsatzprodukte der Tieftemperaturkristallisation nicht ausreichend ist. Andere Möglichkeiten zur Trocknung von Kohlenwasserstoffgemischen bis unter 50 ppm bestehen im Einsatz von Molekularsieben. Solche Prozesse sind jedoch bezüglich Prozeßgestaltung, -führung und Ökonomie den destillativen Verfahren unterlegen. Die auf der Grundlage von Ionenaustauschern arbeitenden Verfahren zur Reinigung aromatischer Kohlenwasserstoffe ermöglichen eine maximale Absenkung des Wassergehaltes auf ca. 300 ppm (DD-Wp 124376).

Ein weiteres Verfahren zur Reinigung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Destillation eines aromatischen Kohlenwasserstofföls, bestehend aus Benzol, Toluol oder Xylol und Verunreinigungen an nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen mit höheren Siedepunkten als die der zu reinigenden Aromaten bei Dosierung von Azeotropbildnern wird in der DE-AS 1518240 publiziert. Die hier verwendeten Azeotropbildner, bestehend aus vorwiegend paraffinischen oder naphthenischen Kohlenwasserstoffen, werden mindestens in der 0,15-fachen Menge, vorzugsweise in der 0,5 - 7-fachen Menge des zu reinigenden Produktes dem bei 150 - 250 °C siedenden Kohlenwasserstofföl zugeführt. Zum anderen müssen die Siedepunkte der Azeotropbildner mindestens um 20 °C höher als die Siedepunkte der zu reinigenden Aromaten liegen.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei geringem Aufwand an Apparatur und Betriebskosten aromatische Kohlenwasserstoffe auf destillativem Wege zu trocknen. Es soll ein aromatisches Einsatzprodukt, welches sich vorzugsweise für den Einsatz in die Tieftemperaturkristallisation zur Gewinnung von p-Xylol eignet, mit einem Wassergehalt von kleiner 50 ppm entstehen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine einfache technische Lösung zur destillativen Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu finden.

Ausgehend vom bekannten Stand der Technik, aromatische Kohlenwasserstoffe mit nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen zu reinigen, wurde überraschenderweise gefunden, daß nichtaromatische bzw. aromatenenthaltende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten im Siedebereich bis zu 140 °C, die tiefer als die der zu trocknenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise der C<sub>8</sub>-Aromatengemische, liegen, polynäre Azeotrope mit Wasser bilden und somit zur Trocknung geeignet sind. Solche Verbindungen sind z. B. in Produktströmen von Aromatengewinnungsanlagen und Aromatenaufbereitungsanlagen in für die Trocknung wirksamen Konzentrationen enthalten.

Erfindungsgemäß erfolgt die Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen bis auf einen Wassergehalt von  $< 50$  ppm durch azeotrope Destillation bei Dosierung eines Zusatzgemisches, bestehend aus nichtaromatischen bzw. aromatenenthaltenden nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Mengenverhältnis  $< 15$  Vol.-% vom Gesamteinsatz und Sumpfproduktentnahme des getrockneten Produktes. Die Zugabe des Zusatzgemisches kann dabei direkt zum Einsatzprodukt und/oder auf jeweils einem Boden der Ober- oder Untersäule der Destillationskolonne erfolgen. Die infolge Azeotropbildung entstandenen Wasser-Kohlenwasserstoffgemische werden destillativ über Kopf und/oder Seitenentnahme in der Obersäule abgetrieben und entweder direkt dem Raffineriebetrieb zugeführt oder im Phasentrennbehälter in die organische und wäßrige Phase getrennt. Die anfallende wäßrige Phase besteht praktisch aus reinem Wasser, deren Menge durch den zu erzielenden Trocknungseffekt (Einsatzgemisch - Sumpfprodukt) bestimmt wird.

Gleichermaßen kann die Trocknung über die polynären Azeotrope der nichtaromatischen bzw. aromatenhaltigen nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe mit Wasser so erfolgen, daß die für die Trocknung erforderlichen Konzentrationsverteilungen im Siedebereich  $< 140^{\circ}\text{C}$  im Einsatzgemisch durch die Prozeßbedingungen vorgeschalteter Prozeßstufen realisiert werden.

Ausführungsbeispiel

Anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels soll die Erfindung näher erläutert werden:

Ein Einsatzgemisch 7 wurde mit einem Zusatzgemisch 8, im Verhältnis 95:5 Vol.-%, in einer Siebbodenkolonne 1 zur C<sub>8</sub>-Aromatentrocknung eingesetzt. Die Konzentration der Einsatzgemische und der erreichten Zielprodukte 15, 11 a und 12 a (Kopfentnahme) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Angaben in Gew.-%):

| Komponente                      | 7    | 8    | 15   | 11 a | 12 a        |
|---------------------------------|------|------|------|------|-------------|
| C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub> |      | 13,7 |      | 16,8 |             |
| i-C <sub>6</sub>                |      | 7,0  |      | 14,4 |             |
| n-C <sub>6</sub>                |      | 3,0  |      | 6,2  |             |
| C <sub>6</sub> -Naphthene       |      | 0,8  |      | 1,2  |             |
| Benzol                          |      | 3,1  |      | 6,8  |             |
| i-C <sub>7</sub>                |      | 17,5 |      | 37,3 |             |
| n-C <sub>7</sub>                |      | 6,6  |      | 8,9  |             |
| C <sub>7</sub> -Naphthene       |      | 2,9  |      | 2,8  |             |
| Toluol                          | 0,1  | 27,5 | 0,9  | 3,3  |             |
| i-C <sub>8</sub>                |      | 12,9 | 0,4  | 1,8  |             |
| n-C <sub>8</sub>                |      | 2,4  | 0,1  | -    |             |
| C <sub>8</sub> -Naphthene       |      | 0,2  | -    | -    |             |
| ÄB                              | 11,1 | 0,5  | 11,1 | 0,1  |             |
| pX                              | 18,9 | 0,3  | 19,2 | 0,1  |             |
| mX                              | 48,3 | 0,5  | 47,1 | 0,3  |             |
| oX                              | 19,9 | 0,1  | 19,4 |      |             |
| i-C <sub>9</sub>                | 0,9  |      | 0,8  |      |             |
| n-C <sub>9</sub>                | 0,8  |      | 0,8  |      |             |
| H <sub>2</sub> O /ppm/          | 251  |      | 29   | 63   | 99,95 Ma.-% |

Destillationskolonne 1 = 30 einflutige Siebböden; der Zulauf teilt die Kolonne im Verhältnis 1:1 (Obersäule:Untersäule).

Die Mengenverhältnisse, bezogen auf das Einsatzgemisch 9, nehmen folgende Werte an:

|                                                          |                        |
|----------------------------------------------------------|------------------------|
| zu trocknendes Gemisch 7:                                | ca. 95 Vol.-%          |
| Zusatzgemisch (Vordestillat von Mittelbenzinreformat) 8: | ca. 5 Vol.-%           |
| getrocknetes Gemisch 15:                                 | ca. 97,6 Vol.-%        |
| organische Phase/Kopfprodukt 11 a:                       | ca. 2,4 Vol.-%         |
| wäßrige Phase/Kopfprodukt 12 a:                          | ca. 0,02 Vol.-%        |
| Rücklaufverhältnis (14 a/11 a):                          | ca. 15:1               |
| Kopfdruck 1 at                                           |                        |
| Dosierungsvariante: 16 a -:                              | ohne Rückführung<br>17 |

Temperatur- und Wasserkonzentrationsprofile:

| Boden      | Sumpf | 4   | 9   | 14  | 19  | 24  | 29  | Kopf op/         |
|------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------------------|
| Temp./ °C/ | 140   | 137 | 131 | 121 | 117 | 105 | 91  | 64 <sup>WP</sup> |
| Wasser-    | 29    | 30  | 32  | 45  | 81  | 146 | 394 | 63/99,75         |
| konz.      |       |     |     |     |     |     |     | Ma.-%            |
| /ppm/      |       |     |     |     |     |     |     |                  |

Durch die erfindungsgemäße Lösung ist es möglich, bei geringem Aufwand an Apparaten und Betriebskosten (geringe Kopfproduktmengen, geringe Mengen an leicht beschaffbaren Zusatzgemischen, geringer Trennaufwand bezüglich Rücklaufmenge und Wärmebedarf usw.) aromatische Kohlenwasserstoffgemische mit Wassergehalten < 50 ppm zu erzeugen.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur destillativen Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise von  $C_8$ -Aromatengemischen gekennzeichnet dadurch, daß ein Zusatzgemisch (8), bestehend aus nicht-aromatischen bzw. aromatenenthaltenden nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Siedepunkte tiefer als der des zu trocknenden aromatischen Kohlenwasserstoffes (7) im Siedebereich bis zu  $140^{\circ}C$  liegen, in einem Mengenverhältnis von  $< 15$  Vol.-% vom Gesamteinsatz direkt zum Einsatzprodukt (7) und/oder als Strom (16) auf einen Boden der Ober- und Untersäule der Destillationskolonne (1) zudosiert wird bei Sumpfproduktentnahme des getrockneten Produktes (15), die gebildeten polynären Azeotrope mit Wasser über Kopf und/oder Seitenstromentnahme (10) abgetrieben und direkt dem Raffineriebetrieb (11) zugeführt oder im Phasentrennbehälter (3) aufgetrennt werden.

---

Hierzu / Seite Zeichnung

---



