



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **222 002 A1**4(51) **C 07 C 7/10**
C 07 C 15/00**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 260 920 0

(22) 15.03.84

(44) 08.05.85

(71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, 1330 Schwedt (Oder), DD

(72) Langer, Uwe, Dipl.-Ing.; Klempin, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Franke, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Hanke, Heinz, Dipl.-Chem.; Girnus, Irina, Dipl.-Chem.; Dietrich, Detlef, Dipl.-Ing.; Bremer, Ellen, Dipl.-Chem.; Marwitz, Günter; Schäfer, Detlef; Puschmann, Peter; Sdrenka, Dieter, DD

(54) **Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenwasserstoffgemischen durch Flüssig-flüssig-Extraktion. Durch einen zum Extraktor für die Auftrennung von B, T-Fractionen parallelgeschalteten Extraktor, der mit einer C₈-aromatenreichen Fraktion beaufschlagt wird, und durch eine effektive Verknüpfung der Stoffströme ist es möglich, reine BTX-Aromaten im System der B, T-Trennung zu gewinnen.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe

C 07 c 7/10

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzen, Toluol, Xylen (BTX-Aromaten) aus technischen Kohlenwasserstoffgemischen durch Flüssig-flüssig-Extraktion unter Verwendung selektiver Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Verfahren der Flüssig-flüssig-Extraktion stellt ein bevorzugtes Verfahren der komplexen Isolierung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Benzinkohlenwasserstoffgemischen dar, wie sie beispielsweise bei der Reformierung von straight-run Benzinen oder bei der Pyrolyse gasförmiger bzw. flüssiger Kohlenwasserstoffe anfallen. Je nach den extraktiven Eigenschaften der eingesetzten polaren Lösungsmittel ist mit steigender C-Zahl der aromatischen Kohlenwasserstoffe ein erhöhter Trennaufwand, gekennzeichnet z. B. durch das Verhältnis von Lösungsmittel : Einsatzprodukt zu verzeichnen. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß dieses Verhältnis schon bei geringen Anteilen höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. C₈-Aromaten in einem benzen-/toluenhaltigen Gemisch zu deutlich höheren

Werten, bezogen auf das gesamte Einsatzprodukt führt, wenn man die gleiche Lösungsmittelzusammensetzung (z. B. gleicher Wassergehalt) zugrunde legt. Ältere Verfahrensentwicklungen sahen deshalb aus ökonomischen Gründen getrennte Extraktionslinien zur B, T- und zur C₈-Aromatengewinnung vor. Als Beispiel kann das Mofexverfahren auf Basis Monomethylformamid angesehen werden, in welchem in der B, T-Extraktionslinie und in der C₈-Aromatenextraktionslinie unterschiedliche Wassergehalte zur Einstellung der erforderlichen Selektivität und damit der Gewährleistung der Reinheiten der aromatischen Kohlenwasserstoffe vorgesehen wurden.

Für das Udex-Verfahren auf Basis von Diäthylenglykol sind Lösungsmittel : Einsatzproduktverhältnisse von ~11 : 1 für C₈-Aromaten und 7 - 8 : 1 für B, T-Aromaten üblich gewesen. Damit ist zu erklären, weshalb derartige Extraktionsverfahren auf die komplexe Aromatenisolierung in einer einzigen Anlage mit erheblich niedrigerem Investaufwand zwangsläufig verzichteten.

Durch das Auffinden von Lösungsmitteln, speziell auch Lösungsmittelgemischen mit wesentlich besseren extraktiven Eigenschaften wurden diese Unterschiede geringer und damit die Voraussetzung für die komplexe Isolierung aller im Einsatzprodukt enthaltenen Kohlenwasserstoffe in einer Extraktionslinie geschaffen. Diesen Stand verkörpern gegenwärtig z. B. das Arosolvan-, das Sulfolan- und das AREX-Verfahren.
(WP 111 572, WP 79 488)

Im Zuge einer allgemeinen Energieverknappung wurde aber dennoch zunehmend nach Wegen gesucht, die Flüssig-flüssig-Extraktion zur komplexen BTX-Aromaten-

gewinnung nur dann noch einzusetzen, wenn es die Reinheit der Finalprodukte auch erforderte. Mit der Entwicklung des ARIS-Verfahrens wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, nicht extrahierte, konzentrierte C_8 -Aromatenschnitte direkt zur o-X- und p-X-Gewinnung einzusetzen. Dadurch ist nicht nur eine Entlastung der Extraktionsanlagen schlechthin, sondern bei der dann noch verbleibenden B, T-Isolierung eine Verbesserung der spezifischen Energieverbrauchskennziffern zu erreichen. Bei der Errichtung neuer Extraktionsanlagen ist ein Trend in dieser Richtung festzustellen.

Für eine ganze Reihe von Anwendungsfällen werden aber C_8 -Aromatengemische in hoher Reinheit, z. B. in der Farbenindustrie benötigt. Ein Ersatz dieser C_8 -Aromatengemische durch Stoffströme aus der o-X/p-X-Gewinnung auf Basis nichtextrahierter C_8 -Aromatenschnitte ist in verschiedenen Fällen wegen spezifischer Forderungen u. a. zur Zusammensetzung und zum Gehalt an ungesättigten Verbindungen nicht möglich.

Aus der Vereinfachung der BTX-Aromatenisolierung resultiert damit aber auch der Nachteil des Fehlens von extrahierten C_8 -Aromatengemischen für spezielle Anwendungszwecke. Eine Reduzierung des C_8 -Aromatenteiles im Einsatzprodukt der Extraktionsanlage auf den entsprechenden Bedarf extrahierter C_8 -Aromaten stellt keine Lösung des Problems dar, da sich das Lösungsmittel : Einsatzproduktverhältnis und damit auch die energetischen Kennziffern nicht proportional sondern progressiv erhöhen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Extraktion geringer C₈-Aromatenmengen hoher Qualität in einer Extraktionsanlage für benzen-/toluenhaltige Fraktionen ohne progressiv steigende Verbrauchskennziffern zu realisieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es besteht somit die Aufgabe in Aromatenextraktionsanlagen, die auf Basis B, T-reicher Fraktionen arbeiten, geringe Mengen einer C₈-aromatenreichen Fraktion so einzusetzen, daß die spezifischen Verbrauchskennziffern für die B, T-Isolierung praktisch erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die C₈-aromatenreiche Fraktion in einem Extraktor geringeren Durchmessers eingesetzt wird, der im Verband einer B, T-Extraktionsanlage arbeitet. Als selektives Lösungsmittel wird ein Teilstrom des in der Anlage verwendeten Lösungsmittels aufgegeben. Durch geeignete Wahl des Zulaufbodens für das Einsatzprodukt, durch das Lösungsmittel : Einsatzproduktverhältnis und das Extraktrücklauf : Einsatzproduktverhältnis werden Ausbeute und Reinheit des erhaltenen C₈-Aromatenextraktes gesteuert.

Der in dem kleineren Extraktor anfallende Extrakt wird dem B, T-Extrakt vor Zugabe in die Extraktrücklaufkdonne zugemischt und durchläuft genau wie dieser die nachfolgenden Stufen Extraktrücklaufkolonne, Lösungsmittelstripper und B, T-Fraktionierung. Die technologischen Parameter dieser Stufen werden nur unwesentlich geändert, die Parameter des B, T-Extraktors bleiben vollständig erhalten. Das anfallende Raffinat wird dem im B, T-Extraktor anfallenden Raffinatstrom

in der Reinigungsstufe zugemischt.

Die Steuerung der Selektivität und der Ausbeute, speziell auch der C₉₊-Aromaten im kleineren Extraktor vermindert den Anteil der C₉₊-Aromaten so, daß in der Toluenskolonne schon geringe Trennstufenzahlen ausreichen, die C₈-Aromaten bei Seitenabzug 5 - 10 Böden oberhalb des Sumpfes nahezu frei von C₉₊-Aromaten zu erhalten. Dadurch kann die samt übliche C₈-Aromatenfraktionierungskolonnen entfallen. Durch die parallele Schaltung beider Extraktoren und der gemeinsamen Nutzung des nachfolgenden Anlagensystems ergeben sich Vorteile in der komplexen Isolierung von BTX-Aromaten mit energetischen Verbrauchskennziffern, die praktisch denen der reinen BT-Isolierung entsprechen und in der Absicherung der Bereitstellung extrahierter C₈-Aromaten hoher Reinheit für spezielle Verwendungszwecke bei grundsätzlich direkter Verarbeitung von C₈-aromatenhaltigen Fraktionen zur o-X- und p-X-Gewinnung.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1, Fig. 1

In einer großtechnischen, nach dem Arosolvanverfahren arbeitenden BTX-Aromatenextraktionsanlage, wird mit folgenden Parametern gearbeitet:

Lösungsmittelzusammensetzung NHP/Glykol	60 : 40(Ma.%)
Lösungsmittel : Einsatzprodukt	2,4 + 2,7 : 1(Vol)
Extraktrücklauf:Einsatzprodukt	0,5 : 1(Vol)
Aromatengehalt im Einsatzprodukt	45 : 50(Ma.%)

Das Einsatzprodukt 1 wird dem Turmextraktor 3 im unteren Drittel zugeführt, während das Kreislauflösungsmittel 2 auf die oberste Stufe des Extraktors 3 aufgegeben wird. Im Extraktor 3 erfolgt die Gegen-

stromextraktion. Das mit Aromaten und vorzugsweise leichten Nichtaromaten beladene Sumpfprodukt 4 gelangt in die Extraktücklaufkolonne 5. Die Kopfproduktedämpfe 6 werden im Kondensator 7 kondensiert und als Produkt 8 im Behälter 9 gesammelt. Die vom Wasser abgetrennten Kohlenwasserstoffe werden zum Extraktor 3 als Extraktücklauf 10 zurückgeführt. Das Sumpfprodukt 11 der Extraktücklaufkolonne 5 gelangt zur Lösungsmittelstripperkolonne 12. Das im Sumpf anfallende Lösungsmittelgemisch 2 schließt den Kreislauf zum Extraktor 3.

Die Kopfproduktedämpfe 13 der Lösungsmittelstripperkolonne 12 werden zum Kondensator 14 und als kondensiertes Produkt 15 zum Behälter 16 geführt. Anschließend erfolgt im Aromatenwascher 18 die Entfernung von Lösungsmittelspuren aus dem Produktstrom 17 des Behälters 16 durch eine Wäsche mit Wasser, welches über Leitung 19 zufließt.

Das beladene Waschwasser 20 gelangt zum Raffinatwascher 21. Das zufließende Raffinat 22 aus dem Extraktor 3 wird im Gegenstrom mit Wasser von mitgeführtem Lösungsmittel befreit und verläßt über Leitung 23 den Wascher 21, das beladene Waschwasser 24 gelangt zurück zur Extraktücklaufkolonne 5.

Die gewaschenen Aromaten 25 verlassen den Wascher 18 und werden in die Benzenkolonne 26 befördert. Über Leitung 27, Kondensator 28 und Leitung 29 wird das Kopfprodukt der Benzenkolonne 26 im Behälter 30 gesammelt und als Ausschleusung über Leitung 31 abgegeben. Die Benzenabnahme erfolgt über Leitung 32, während das Sumpfprodukt 33 in die Toluokolonne 34 gelangt.

Das anfallende Kopfprodukt 35 wird über Kondensator 36 und Leitung 37 dem Behälter 38 zugeführt und über

Leitung 39 als Ausschleusung abgegeben.
Reines Toluol wird über Leitung 40 entnommen. Das
Sumpfprodukt 41 gelangt in die C₈-Aromatenkolonne 42.
Das Kopfprodukt 43 dieser Kolonne gelangt zum Kondensator 44 und über die Leitung 45 in den Behälter 46, aus dem die Ausschleusung über Leitung 47 erfolgt. Die C₈-Aromaten werden über Leitung 48 und die C₉₊-Aromaten über Leitung 49 entnommen.

Beispiel 2

Für eine B,T-Extraktion in einer großtechnischen, nach dem Arosolvanverfahren arbeitenden Anlage werden folgende Parameter eingestellt:

Lösungsmittelzusammensetzung NHP/Glykol	55 : 45 (Ma.%)
Lösungsmittel : Einsatzprodukt	2,0 : 1 (Vol)
Extraktrücklauf : Einsatzprodukt	0,5 : 1 (Vol)
Aromaten im Einsatzprodukt	45 : 55 (Ma.%)

Die Schaltung entspricht der in Fig. 1 erläuterten Schaltung, wobei das System der C₈-Aromatenkolonne entfällt.

Beispiel 3

Für eine B,T-Fahrweise mit Verarbeitung einer Menge von 9 % einer C₈-aromatenreichen Fraktion werden für den Hauptstrang die Parameter wie für die vorbeschriebene B,T-Extraktion eingestellt und für den Nebenstrang wie nachfolgend

Lösungsmittel : Einsatzprodukt	2.5 - 2.8 : 1(Vol)
Extraktrücklauf : Einsatzprodukt	0.5 - 0.6 : 1(Vol)
Aromatengehalt im Einsatzprodukt	70 - 80 (Ma.%)

Die technologische Schaltung nach Fig. 2 zeigt eine Identität des Hauptstranges im Extraktionsteil. Zusätzlich wird eine C₈-aromatenreiche Fraktion 51 in den parallelgeschalteten Extraktor 52 eingesetzt. Über Leitung 53 erfolgt die Zuführung des Lösungsmittels, über Leitung 54 die Zuführung des Extraktrücklaufes. Das mit Aromaten und leichten Nichtaromaten beladene Lösungsmittel 55 wird in den Sumpfproduktstrom 4 des Extraktors 3 mit eingebunden. Analog bindet der Raffinatstrom 56 in den Raffinatstrom 22 ein.

Im Fraktionierungsteil ist die Schaltung nach Fig. 2 identisch mit der nach Fig. 1 beschriebenen. Das Sumpfprodukt der Benzenkolonne 26 wird über Leitung 33 in die Toluenskolonne 34 geleitet. Die anfallenden Kopfproduktedämpfe 35 gelangen über Kondensator 36 und Leitung 37 in den Behälter 38, von wo aus sie als Ausschleusung 39 abgegeben werden. Reines Toluol 40 und reine C₈-Aromaten 50 werden als Seitenströme aus der Toluenskolonne 34 abgezogen. Das Sumpfprodukt verläßt über Leitung 41 die Toluenskolonne 34.

In der Gegenüberstellung der spezifischen Energieverbräuche für die einzelnen Fahrweisen ergibt sich folgendes Bild.

	BTX-Ex- traktion	BT-Ex- traktion	BT-Extraktion + geringe Menge C ₈ -aromatenreiche Fraktion
Gcal/t Rein- aromaten	0,95	0,76	0,80
m ³ RKW/t Rein- aromaten	66	41,7	46

Damit zeichnet sich die erfindungsgemäße Schaltung durch deutliche energetische Vorteile gegenüber der konventionellen BTX-Extraktion aus, da sich die spezifischen Energieverbrauchskennziffern auf die Gesamtmenge der extrahierten Aromaten beziehen.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus technischen Kohlenwasserstoffgemischen durch Flüssig-flüssig-Extraktion mit Reihenschaltung von Extraktor (3), Extraktücklaufkolonne (5), Lösungsmittelstripperkolonne (12) und Fraktionierungsteil gekennzeichnet dadurch, daß eine Menge von ≤ 9 % einer C_8 -aromatenreichen Fraktion (51), bezogen auf die Einsatzmenge des Hauptstranges, über einen kleineren, zum eigentlichen, mit einer BT-Fraktion beaufschlagten Extraktor (3), parallelgeschalteten Extraktor (52) geführt wird, beide Raffinatströme (56, 22) und beide Extraktströme (55, 4) vor ihrer Weiterverarbeitung zusammengeführt werden und die Entnahme der C_8 -Aromaten (50) 5 - 10 Böden oberhalb des Sumpfes der Toluenskolonne (34) erfolgt.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

11

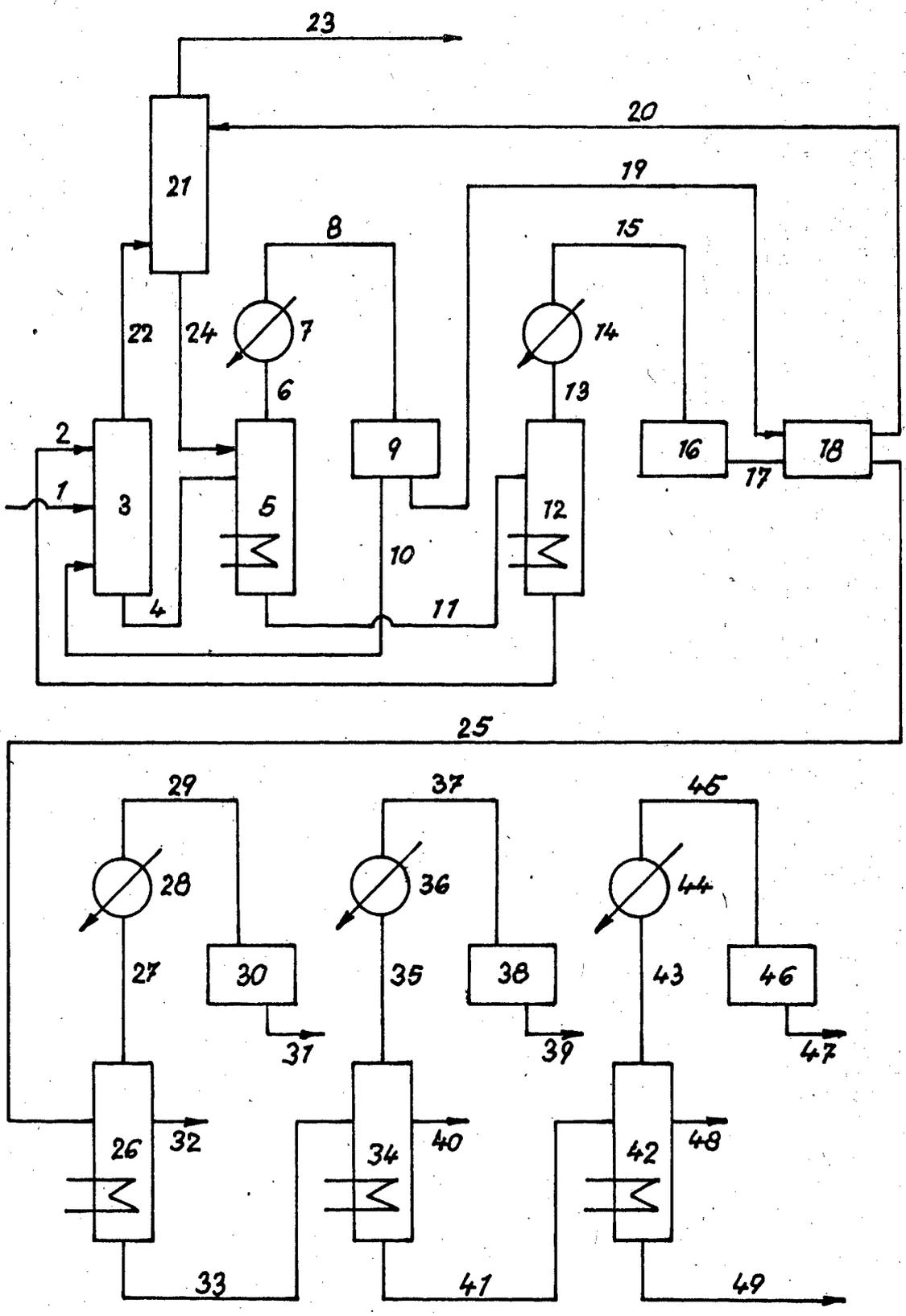


Fig. 1

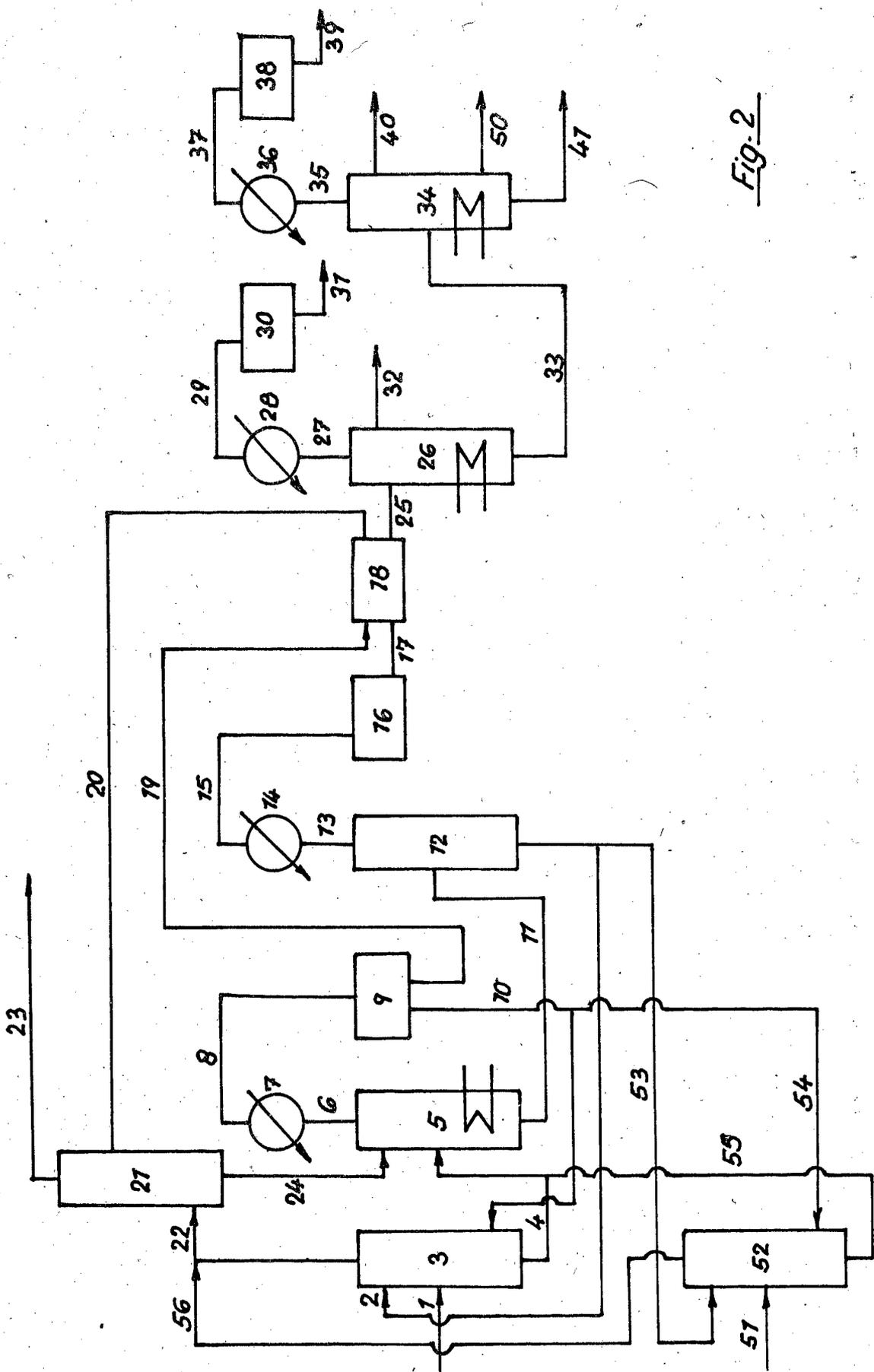


Fig. 2