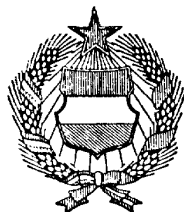


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 187 335

A bejelentés napja: (22) 81. 05. 11.

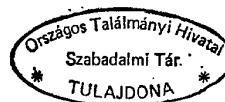
(21) 1276/81.

A bejelentés elsőbbsége: (33) JP: (32) 80. 06. 12. (31) (78.346/80.)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 03. 28.

Megjelent: (45) 1988. 04. 29.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄
B 01 D 3/40
C 07 C 7/08;
C 07 C 11/16



Feltaláló(k): (72)

HOKARI Hiroshi kutatóvegyész, Kamakura-shi, HAYAMA Shinzo,
kutatóvegyész, Kawasaki-shi, JP

Szabadalmas: (73)

Nippon Zeon Co., Ltd., Tokió, JP

(54)

ELJÁRÁS KÖNNYEN OLDHATÓ SZÉNHYDROGÉN-KOMPONENSEK ELVÁLASZTÁSÁRA SZÉNHYDROGÉNEK ELEGYÉBŐL

(57) KIVONAT

Eljárás viszonylag könnyen oldható szénhidrogének elválasztására szénhidrogének elegyéből a szénhidrogén elegynek kétlépcsős, egy-egy extrakciós desztillációs oszlopból és egy-egy sztrippelő oszlopból álló extraktív desztillációs berendezésben poláros extrakciós oldószerrel végrehajtott extraktív desztillációjával. Az első extraktív desztillációs oszlopot nagyobb fenéknymáson működtetik, mint amekkora a második extrakciós desztillációs oszlop fenéknymása. Az első extraktív desztillációs oszlop és az első sztrippelő oszlop közé beiktatott elősztrippelő oszlopot az első extraktív desztillációs oszlop fenéknymásánál $(9,8-14,7) \cdot 10^4$ Pa értékkel alacsonyabb, a második extraktív desztillációs oszlop fenéknymásánál $9,8 \cdot 10^3-4,9 \cdot 10^5$ Pa értékkel nagyobb nyomáson üzemeltetik, és az elősztrippelő oszlopról lejövő, viszonylag könnyen oldható szénhidrogéneket tartalmazó gázt közvetlenül a második extraktív desztillációs oszlopra vezetik, az első sztrippelő oszlop és a kompresszor vagy a szivattyú megkerülésével.

A találmány tárgya eljárás 1,3-butadién elválasztására C_4 szénhidrogén elegyből vagy izoprén elválasztására C_5 szénhidrogén elegyből két lépéses extraktív desztillálással, poláros extrakciós oldószer alkalmazásával.

Közelebbről a találmány tárgya olyan extraktív desztillációs eljárás, amelynek első lépésében a viszonylag nehezen oldható szénhidrogéneket, például a paraffinokat vagy olefineket második lépésében pedig a jobban oldható szénhidrogéneket, például az acetiléneket és a konjugált diolefineket különítjük el.

Leírásunkban a „viszonylag nehezen oldható szénhidrogének” és a „viszonylag könnyen oldható szénhidrogének” kifejezések a szénhidrogének extrakciós oldószerben való oldhatóságának különbségét fejezik ki. A paraffinok és az olefinek viszonylag nehezen oldható szénhidrogének a konjugált diolefinekkel összehasonlítva, míg az acetilének viszonylag könnyen oldható szénhidrogének a konjugált diolefinekhez képest.

A konjugált diolefinek, főleg az 1,3-butadién és az izoprén, fontos kiindulási anyagok például a műgumik, műszálak, műgyanták gyártásánál. Ezek a konjugált diolefinek viszonylag nagy mennyiségben vannak jelen az etilén gyártása során a cseppfolyósított benzingáz, kőolaj, kerozin vagy más hasonló anyagok termikus krakkolásakor szénhidrogén frakciókban. A konjugált diolefinek továbbá előállíthatók paraffinok vagy olefinek dehidrogénezésével vagy más szintézismódszerekkel is. Bármelyik eljárást alkalmazzák, a konjugált diolefineket olyan elegyben kapják, amely paraffinokat és olefineket is tartalmaz. Az 1,3-butadién vagy az izoprén elválasztására és tisztítására olyan egy vagy két lépéses extraktív desztillációs eljárások ismertek, melyekben extrakciós oldószerként formamidot, N-metil-pirrolidont, furfurált vagy acetonitrilt alkalmaznak. Ilyen eljárásokat ismertetnek például a 124 039. számú német demokratikus köztársaságbeli szabadalmi leírásban, az Oil Gas J. 77. 40 812 (1979), a Chem. Eng. 79. 5. 82–3 (1972), a C. A. 59. 8103 f, a C. A. 65. 3723 e és a C. A. 81. 137 329 f szakirodalmi helyeken.

Az ismert kétlépéses extraktív desztillációs eljárásban egy-egy extraktív desztillációs oszlopot és egy-egy sztrippelő oszlopot alkalmaznak; az extraktív desztillációs oszlopot atmoszferikus nyomáson vagy túlnyomáson üzemeltetik, a sztrippelő oszlopot pedig atmoszferikus nyomáson vagy csökkentett nyomáson működtetik, hogy az extrakciós oldószerben a lehető legnagyobb mértékben feloldott viszonylag könnyen oldható szénhidrogéneket elválasszák. A viszonylag könnyen oldható szénhidrogéneket az első sztrippelő oszlop tetején nyelik ki, általában cseppfolyósítják, majd a második extraktív desztillációs oszlopra vezetik, vagy először kompresszorral komprimálják és a túlnyomáson lévő anyagot vezetik további tisztításra a második extraktív desztillációs oszlopra. Az extraktív desztillációs eljárás második lépésében extrakciós oldószer jelenlétében desztillálással választják el a könnyen oldható szénhidrogéneket a konjugált diolefinektől, például az 1,3-butadiéntől vagy az izopréntől. A konjugált diolefin végterméket az

extraktív desztillációs oszlop tetején nyerik ki a második lépésben; a nyomokban jelenlevő szennyezők eltávolítására még egy további lépés is beiktatható.

A találmány szerinti kétlépéses extraktív desztillációs eljárást úgy hajtjuk végre, hogy az első extraktív desztillációs oszlopot legalább $4,9 \cdot 10^4$ Pa értékkel nagyobb fenéknomással üzemeltetjük, mint a második extraktív desztillációs oszlop fenéknomása, az első extraktív desztillációs oszlop és az első sztrippelő oszlop közé egy elősztrippelő oszlopot iktatunk be, amelyet az első extraktív desztillációs oszlop fenéknomásánál ($9,8-14,7$) 10^4 Pa értékkel kisebb nyomáson, és a második extraktív desztillációs oszlop fenéknomásánál $9,8 \cdot 10^3-4,9 \cdot 10^5$ Pa értékkel nagyobb nyomáson üzemeltetünk. Az elősztrippelő oszlopon elválasztott gázhalmazállapotú, viszonylag könnyen oldható szénhidrogéneket az első sztrippelő oszlopon és egy kompresszorral vagy szivattyún való átvezetés nélkül, közvetlenül a második extraktív desztillációs oszlopra tápláljuk.

A találmány szerinti eljárás alkalmazása esetén az első és a második desztillációs oszlop közé beiktatott szivattyú vagy kompresszor elektromos energiaigénye csökken, és kisebb az első sztrippelő oszlopra jutó terhelés is. Az elősztrippelő oszlopon elválasztott viszonylag könnyen oldható szénhidrogének mennyiségének maximalizálása az első sztrippelő oszlop terhelésének a minimálisra csökkentését, továbbá a viszonylag könnyen oldható szénhidrogéneket az első sztrippelő oszloptól a második extrakciós desztillációs oszlophoz szállító kompresszor vagy a folyadékot szállító szivattyú terhelésének minimálisra csökkentését eredményezi. Ennek megfelelően célszerű az elősztrippelő oszlopot egy újrahevítővel is felszerelni, így emelni az extrakciós oldószer hőmérsékletét az elősztrippelő oszlopon és ezáltal javítani az elválasztást.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban az ábrákkal összefüggésben ismertetjük.

Az oltalmi kört nem korlátozó ábrák a konjugált diolefinek, például az 1,3-butadién vagy az izoprén 4 vagy 5 szénatomos szénhidrogének elegyből való elválasztásának egy előnyös végrehajtási módját mutatják.

Az 1. ábrán a találmány szerinti extraktív desztillációs eljárás, míg a 2. ábrán az ismert extraktív desztillációs eljárás látható.

Mindkét eljárás során a kiindulási szénhidrogén-elegyet az első extrakciós desztillációs oszlop (DA) középső részén tápláljuk be egy vezetéken (1) keresztül. Az extraktív desztillálással a viszonylag nehezen oldható szénhidrogéneket az oszlop tetején gyűjtjük össze, és az összes nehezen oldható szénhidrogént kivezetjük a berendezésből mint desztillátumot egy vezetéken (2) keresztül. Az extrakciós oldószer a (DA) első extraktív desztillációs oszlop tetején tápláljuk be egy csövön (3) keresztül, és ez az oszlopon lefelé áramolva az extraktív desztillációs művelet során egyre dúsul viszonylag könnyen oldható szénhidrogénekben. Az oldószer koncentrációját az extraktív desztillációs oszlopban általában magas értéken kell tartani. A betáplálendő oldószer mennyiségét desztillációs számításokkal

határozzuk meg: ez a mennyiség körülbelül a beadagolt szénhidrogén mennyiségének néhányszorosa vagy néhány tízszerese. A találmány szerinti eljárásban poláros oldószert, például dimetil-formamidot, N-metil-pirrolidont, furfurált vagy acetonitrilt, legelőnyösebben dimetil-formamidot alkalmazunk.

Az első extraktív desztillációs oszlopot általában annak a hőmérsékletnek megfelelő nyomásértéken üzemeltetjük, amelyen a viszonylag nehezen oldható szénhidrogének az oszlop tetején hűtővízzel kondenzálhatók. Az oszlopon fellépő nyomásesés következtében a nyomás az oszlop alján néhány atmoszférával nagyobb, mint az oszlop tetején. Az ábrán (EA)-val jelölt újrahevítő az első extraktív desztillációs oszlop aljához csatlakozik; ez biztosítja az extraktív desztilláláshoz szükséges hőt. Az (EA) melegítő ezenkívül arra is szolgál, hogy ellenőrizni lehessen az oszlop alján lejövő extrakciós oldószemben feloldódott viszonylag könnyen oldható szénhidrogén-frakció mennyiségét. Más szóval, a (4) vezeték elvezetett extrakciós oldószert koncentrációja a viszonylag könnyen oldható szénhidrogénekre nézve egyensúlyban van a szénhidrogén koncentrációval az oszlop alján. Az oldékonyság magas hőmérsékleten csökken, alacsony hőmérsékleten nő. Így tehát az oldószemben feloldódott, viszonylag könnyen oldható szénhidrogének mennyisége a hőmérséklet szabályozásával növelhető vagy csökkenthető. Másrészt, ha az extrakciós oldószert, amelyben a viszonylag könnyen oldható szénhidrogének oldódnak, egy bizonyos hőfoknál magasabb hőmérsékleten tartjuk, a konjugált dién polimerizálódása meggyorsul és az így keletkező polimer ráta-pad a berendezésre, ezáltal rontva annak hőcserélő kapacitását és egyéb tulajdonságait. Ennek megfelelően az oszlop aljának maximális hőmérsékletét kísérletekkel vagy a tapasztalat alapján állapíthatjuk meg. Mivel a szokásos extraktív desztillálás során az első extraktív desztillációs oszlop fenékhőmérsékletét ez alatt a felső határérték alatt tartják, az extrakciós oldószemben feloldódott viszonylag könnyen oldható szénhidrogének mennyisége szükségszerűen meghaladja az oszlop aljáról elvezetett, viszonylag könnyen oldható, extrahált szénhidrogének optimális mennyiségét. Így, miután az extraktív desztillációs oszlopon anyagegyensúlynak kell lennie, a viszonylag könnyen oldható szénhidrogének feloldódott feleslegét visszavezetjük a (DA) első extraktív desztillációs oszlopra egy vezeték (8) segítségével az első sztrippelő oszlopon (DC) és egy kompresszor (K) keresztül.

A találmány szerinti eljárás során az extrahált anyagot tartalmazó extrakciós oldószert az első extraktív desztillációs oszlop aljáról továbbvezetjük az első sztrippelő oszlopra (DB) egy vezeték (4) keresztül, amint az az 1. ábrán látható. Az extrakciós oldószemben levő viszonylag könnyen oldható szénhidrogén egy részét elpárologtatjuk úgy, hogy az első sztrippelő oszlopot az első extraktív desztillációs oszlop fenéknomásánál $(9,8-14,7) \cdot 10^4$ Pa értékkel alacsonyabb, és a második extraktív desztillációs oszlop fenéknomásánál $9,8 \cdot 10^3-4,9 \cdot 10^5$ Pa értékkel magasabb nyomáson üzemeltetjük. A viszonylag könnyen oldha-

tó szénhidrogének elpárologtatásához szükséges hőt előnyösen az (EB) hevítő szolgáltatja, amely az első sztrippelő oszlop aljához csatlakozik. Azáltal, hogy a viszonylag könnyen oldható szénhidrogének lehető legnagyobb mennyiségét elpárologtatjuk és az így képződött gázokat közvetlenül a második extraktív desztillációs oszlopra vezetjük, lehetővé válik a sztrippelési művelet egyszerűsítése az első sztrippelő oszlopon, és csökkenthető annak a kompresszornak a terhelése, amely a viszonylag könnyen oldható szénhidrogének az első sztrippelő oszlopról a második extraktív desztillációs oszlopra viszi. Elősztrippelő oszlopként a találmány szerinti eljárásban üres oszlopot vagy egy üstszerű hőcserélőt alkalmazhatunk.

Az első sztrippelő oszlop aljáról visszavezetett extrakciós oldószert egy vezeték (5) keresztül az első sztrippelő oszlopra (DC) vezetjük, és a viszonylag könnyen oldható szénhidrogének teljesen elválasztjuk és visszanyerjük az oldószemből ezen az oszlopon. Az így elválasztott viszonylag könnyen oldható szénhidrogének ezután gőz formájában a (K) kompresszorba vezetjük és kissé nagyobb nyomásnak tesszük ki, mint amekkora az első extraktív desztillációs oszlop fenéknomása, majd a komprimált szénhidrogén gáz egészét vagy nagy részét visszavezetjük az első desztillációs oszlop aljára a (8) vezetékén keresztül. A viszonylag nehezen oldható szénhidrogének koncentrációját a viszonylag könnyen oldható szénhidrogénekben az első extrakciós oszlopnál úgy ellenőrizhetjük, hogy a kompresszorból kijövő gáz egy részét betápláljuk a második extraktív desztillációs oszlopba a (9) vezetékén keresztül.

A második extraktív desztillálás során a könnyebben oldható, például acetilén szénhidrogéneket választjuk el az első extraktív desztillálással kapott viszonylag könnyen oldható szénhidrogénekből. Az elválasztást extraktív oldószert alkalmazásával hajtjuk végre a második extraktív desztillációs oszlopon és a második sztrippelő oszlopon (DF), amelyen az acetilén szénhidrogének sztrippeljük az extrakciós oldószemből. Az első desztillálással kapott viszonylag könnyen oldható szénhidrogének betápláljuk a második extraktív desztillációs oszlopba (DE) egy vezeték (10) keresztül. A betáplált szénhidrogének ellenáramban érintkeznek a (12) vezetékén beadagolt extrakciós oldószert, amelyben így feldúsulnak az acetilén szénhidrogének és a többi hasonló komponensek, míg a kívánt konjugált diolefinet, például az 1,3-butadién vagy az izoprén a (DE) oszlop tetején távoznak egy vezeték (13) keresztül. A szennyezésnyomok eltávolítására a kinyert konjugált diolefinet további desztillációs folyamatoknak vetjük alá, majd eltávolítjuk a rendszerből mint végterméket.

Ezzel egyidejűleg az acetiléneket és hasonló komponenseket tartalmazó oldatot a második sztrippelő oszlop (DF) tetejére vezetjük a második desztillációs oszlop (DE) aljáról egy vezeték (14) keresztül. Az acetiléneket a második sztrippelő oszlop közepéhez közeli részen vezetjük el egy vezeték (17) keresztül, és az oldószert eltávolítása után felhasználjuk, például üzemanyagként. Mivel a második sztrippelő oszlop tetején távozó gáz meg lehet-

sen nagy koncentrációban tartalmaz konjugált diolefineket, ezt kívánatos visszavezetni a (K) kompresszor szívó oldalára egy vezetéken (15) keresztül.

A konjugált diolefinektől és az acetilénektől megszabadított, a (11) illetve (16) vezetékeken a (DC) első sztrippelő oszlop illetve a (DF) második sztrippelő oszlop aljáról elvezetett extrakciós oldószereket visszavezetjük az első extraktív desztillációs oszlopra illetve a második extraktív desztillációs oszlopra, miután hőtartalmukat visszanyertük, és hőmérsékletüket egy vízhűtővel (EG) előre meghatározott értékre állítottuk be, valamint áramlási sebességüket ellenőriztük.

Az előbbieken ismertetett találmány szerinti eljárással a viszonylag könnyen oldható szénhidrogének nagyobb része, amelyet az első desztillációs oszlop alján nyerünk, betáplálható a második extraktív desztillációs oszlopba anélkül, hogy keresztül kellene vezetni a (DC) első sztrippelő oszlopon és a kompresszoron. Ezáltal az első sztrippelő oszlop terhelése csökkenthető és jóval kisebb elektromos teljesítményű kompresszor alkalmazható a hagyományos kétlépcsős extraktív desztillációs eljáráshoz viszonyítva.

A következő táblázatban az eljárás kiindulási anyagának, néhány köztes állapotú terméknek és a végterméknek az összetételét ismertetjük.

	Betáplált súly%	Első extr. deszt. oszlopon távozó		Elősztrippelő oszlopról távozó gáz (6)* súly%	Második extr. deszt. oszlopról távozó gáz (13)* súly%
		nehezen oldható (2)*	viszonylag könnyen oldható (4*)		
		szénhidrogének súly%			
Butánok	2,5	4,5	—	—	—
1-Butén	18,0	32,7	—	—	—
Izobutén	24,7	44,9	—	—	—
2-Butén	9,6	17,5	2,5	2,4	2,4
1,3-Butadién	43,6	0,4	94,4	94,3	96,5
Metil-acetilén	0,1	—	0,2	0,2	0,1
1,2-Butadién	0,2	—	0,5	0,5	0,3
Etil-acetilén	0,2	—	0,5	0,5	0,3
Vinil-acetilén	0,6	—	1,0	1,1	—
C ₅ szénhidrogén elegy	0,5	—	0,9	1,0	0,4

* A zárójelben lévő számok az 1. ábrán az eljárás megfelelő pontjait jelölő nyilak számozására utalnak.

A következő, az oltalmi igényt nem korlátozó példa a találmány részletesebb ismertetésére szolgál.

A példában szereplő szénhidrogén elemzési eredményeket gázkromatográfias vizsgálattal állapítottuk meg, a butadién-tisztaság és a szénhidrogén szennyezők vizsgálatára szolgáló ASTM D 2593. szabvány vizsgálati módszerrel.

Példa

Az eljárást az 1. ábrán bemutatott, találmány szerinti, és a 2. ábrán bemutatott, technika állása szerinti berendezésekben hajtjuk végre.

A tényérok száma az egyes oszlopokban az alábbi:

Első extraktív desztillációs oszlop 140

Első sztrippelő oszlop 15

Elősztrippelő oszlop üres oszlop

Második extraktív desztillációs oszlop 60

Második sztrippelő oszlop 20

Az alább ismertetett összetételű elegyet tápláljuk be 15,29 N m³/h térfogatárammal az első extraktív desztillációs oszlop középső szakaszára, miközben dimetil-formamid oldószert vezetünk be az oszlop tetején 276 l/h áramban:

C₄ szénhidrogén elegy összetétele

	súly%
	Viszonylag nehezen oldható szénhidrogének
butánok	2,5
1-butén	18,0
i-butén	24,7
2-butének	9,6
Viszonylag könnyen oldható szénhidro- gének	súly%
1,3-butadién	43,6
metil-acetilén	0,1
1,2-butadién	0,2
etil-acetilén	0,2
vinil-acetilén	0,6
C ₅ szénhidrogének	0,5

A kiindulási anyagot extraktív desztillálásnak vetjük alá az oszlopon.

Az első extraktív desztillációs oszlop, a második extraktív desztillációs oszlop és az elősztrippelő oszlop az alábbi táblázatban ismertetett körülmények között működik. A kompresszor által beszívott gáz árama mindig 7,1 N m³/h.

Az összehasonlítás érdekében a technika állása

szerinti berendezésben (2. ábra) a kompresszor által beszívott gáz egyébként azonos működési körülmények mellett $11,4 \text{ N m}^3/\text{h}$.

A találmány szerinti eljárás során és a technika állása szerinti eljárásban is az 1,3-butadién kon-

centrációja a viszonylag nehezen oldható szénhidrogénekben az első extraktív desztillációs oszlop tetején $0,2 \text{ súly}\%$, és a második extraktív desztillációs oszlopból elvezetett 1,3-butadién $96,5\%$ -os tisztaságú.

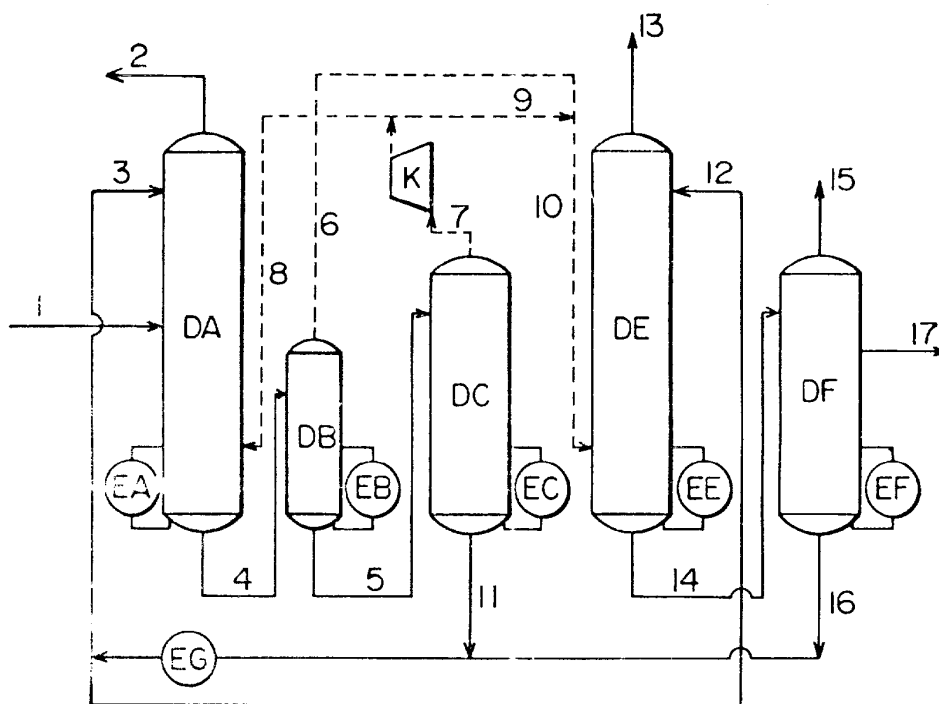
	Első extraktív desztillációs oszlop	Elősztrippelő oszlop	Első sztrippelő oszlop	Második extraktív desztillációs oszlop
A betáplált C_4 szénhidrogén elegy térfogatárama ($\text{N m}^3/\text{h}$)	15,29			7,8
A betáplált extrakciós oldószer térfogatárama (l/h)	276	321 (belcérte a C_4 szénhidrogéneket)	305	27
Oszlopnymomás (Pa)				
az oszlop tetején	$3,4 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^5$
az oszlop alján	$4,4 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^5$
Oszlophőmérséklet ($^\circ\text{C}$)				
az oszlop tetején	35	135	120	40
az oszlop alján	115	135	163	130

Szabadalmi igénypontok

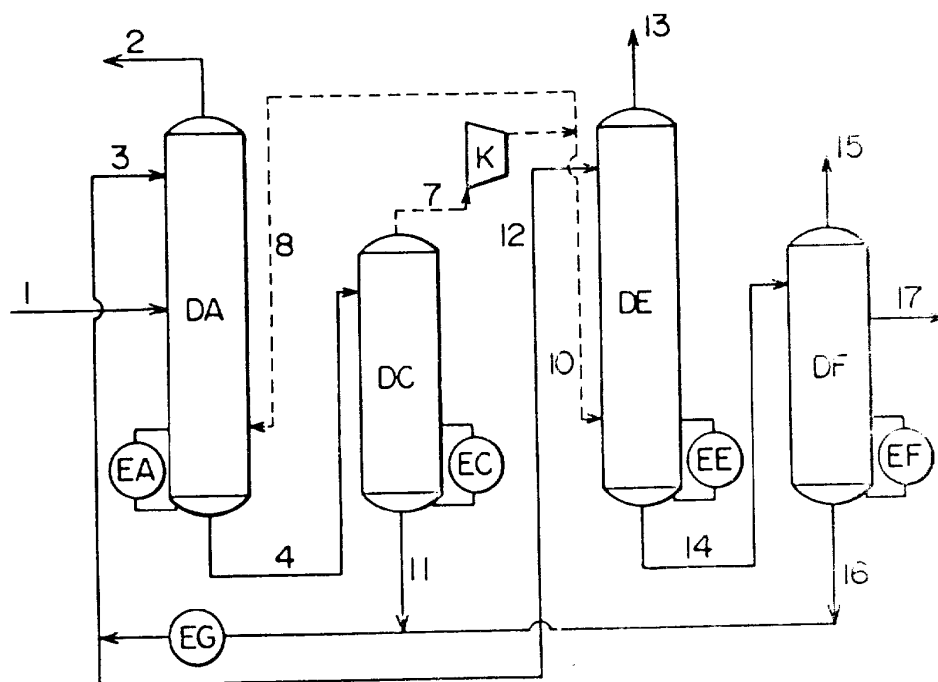
1. Eljárás 1,3-butadién elválasztására C_4 szénhidrogénelegyből vagy izoprénválasztására C_5 szénhidrogénelegyből kétlépcsős, egy-egy extraktív desztillációs oszlopból és egy-egy sztrippelő oszlopból álló extraktív desztillációs berendezésben poláris extrakciós oldószerrel végrehajtott extraktív desztillálásával, *azzal jellemezve*, hogy az első extraktív desztillációs oszlopot legalább $4,9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ értékkel nagyobb nyomáson működtetjük, mint amekkora a második extraktív desztillációs oszlop fenéknymása, az első extraktív desztillációs oszlop és az első sztrippelő oszlop közé beiktatunk egy

elősztrippelő oszlopot, melyet az első extraktív desztillációs oszlop fenéknymásánál $(9,8-14,7)10^4 \text{ Pa}$ értékkel alacsonyabb, és a második extraktív desztillációs oszlop fenéknymásánál $9,8 \cdot 10^3-4,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ értékkel nagyobb nyomáson üzemeltetünk és az elősztrippelő oszlopról lejövő, viszonylag könnyen oldható szénhidrogéneket tartalmazó gázt közvetlenül a második extraktív desztillációs oszlopra vezetjük az első sztrippelő oszlop és a kompresszor vagy szivattyú megkerülésével.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy extrakciós oldószerként dimetil-formamidot alkalmazunk.

1. ábra

2. ábra



187 335

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (877360/09)
88-0645 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató