

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VIII.1964 (P 105 453)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.IX.1968

Kl. 12 o, 1/04

MKP C 07 c 7/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Ryszard Dettloff, mgr inż. Lesław Pelc

Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

**Sposób wyodrębniania z destylatów ropy naftowej
wrzących w temperaturze 60—90°C cykloheksanu, n-heksanu,
frakcji izoheksanowej i izoheptanowej**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania z destylatów ropy naftowej wrzących w granicach 60—90°C cykloheksanu, n-heksanu, frakcji izoheksanowej i izoheptanowej przy zastosowaniu procesów destylacyjnych i izomeryzacji.

Dotychczas w celu wyodrębnienia cykloheksanu poddawano całą frakcję destylatów naftowych wrzących w temperaturze 60—90°C izomeryzacji wobec $AlCl_3$, a następnie produkt rozdestylowywano. Po oddzieleniu cykloheksanu otrzymywano przedgon zawierający: n-heksan, izoheksany, izoheptany, benzen i nieprzereagowany metylocyklopentan.

Przedgon nie przedstawiał większej wartości, nie nadawał się do użycia jako rozpuszczalnik w przemyśle spożywczym, ze względu na obecność benzenu i wyżej wrzących parafin, a z drugiej strony nie posiadał wysokiej liczby oktanowej i nie poprawiał właściwości paliw w związku z zawartością n-heksanu.

Rozdzielanie składników przedgonu metodą superfrakcjonowania nie było prowadzone, gdyż postępowanie takie wymagałoby urządzeń o sprawności przekraczającej praktycznie stosowane. Należy tu zaznaczyć, że izomeryzacja jest procesem stosunkowo kosztownym i stosowanie jej do szerokiej frakcji, w której tylko jeden składnik ulega przegrupowaniu, jest nieekonomiczne. Metoda taka może być opłacalna tylko w przypadku dysponowania destylatem z takiego gatunku ropy naftowej,

2

której frakcja wrząca w temperaturze 60—90°C zawiera co najmniej 60% wagowych cykloheksanu i metylocyklopentanu.

Stwierdzono, że również z frakcji ropy naftowej (wrzącej w temperaturze 60—90°C) ubogiej w związki naftenowe można w sposób prosty i ekonomiczny uzyskać cykloheksan, jeżeli proces izomeryzacji metylocyklopentanu do cykloheksanu przeprowadzi się na wąskiej frakcji metylocyklopentanowej, uwolnionej uprzednio od pozostałych węglowodorów.

W sposobie według wynalazku stosuje się znane metody rozdziału węglowodorów oparte na takich procesach jak frakcjonowana destylacja i destylacja ekstrakcyjna, przy czym przez dobranie odpowiedniej kolejności postępowania jak też określonych parametrów przy rozdziale węglowodorów uzyskuje się około 30% (w przeliczeniu na surowiec) cykloheksanu o czystości powyżej 90° stanowiącego surowiec do produkcji kwasu addypinowego, około 15% n-heksanu, który znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik w przemyśle spożywczym oraz około 45% mieszaniny izoheksanów i izoheptanów oraz około 10% benzenu. Mieszanina izoheksanów i izoheptanów z benzenem może być użyta jako dodatek zwiększający liczbę oktanową paliw płynnych, względnie bez zmieszania z benzenem jako rozpuszczalnik.

W sposobie według wynalazku można stosować jako surowiec wyjściowy frakcję destylatu na-

ftowego o temperaturze wrzenia 60—90°, o zawartości od około 30% wagowych naftenów C₆. Według wynalazku surowiec ogrzany do temperatury 70—71° poddaje się pod ciśnieniem atmosferycznym destylacji w temperaturze 60—76°, odbiera u góry kolumny destylacyjnej w temperaturze 60—61°C przedgon w postaci frakcji izoheksanowej, a u dołu kolumny w temperaturze 76° pozostałość. Pozostałość tę rozdestylowuje się następnie w temperaturze 70—98° i odbiera u góry kolumny w temperaturze 70° frakcję metylocyklopentanową, a u dołu kolumny w temperaturze 95—98° pozostałość cykloheksanową. Po rozdestylowaniu tej pozostałości odbiera w temperaturze 79,5° frakcję cykloheksanową a w temperaturze 103—104° pozostałość stanowiącą frakcję izoheptanową, przy czym frakcję metylocyklopentanową otrzymaną w drugim etapie destylacji poddaje się dwustopniowej destylacji ekstrakcyjnej w obecności furfuru lub aniliny jako rozpuszczalnika.

W pierwszym stopniu destylację ekstrakcyjną prowadzi się w temperaturze 65—175° i jako lżejszą frakcję odprowadza się w temperaturze 65° frakcję n-heksanową, a frakcję cięższą odprowadzoną w temperaturze 173—175°C po odpędzeniu rozpuszczalnika ponownie poddaje się destylacji ekstrakcyjnej w temperaturze 70—177°. Odprowadzoną w temperaturze 70° lżejszą frakcję naftenową zawierającą głównie metylocyklopentan poddaje się w znanych warunkach izomeryzacji do cykloheksanu, produkt izomeryzacji rozdestylowuje się, odbierając w temperaturze 80° frakcję cykloheksanu, a odpędzoną w temperaturze 71° lżejszą frakcję niezizomeryzowanego metylocyklopentan częściowo zawraca do procesu izomeryzacji, a częściowo do procesu destylacji ekstrakcyjnej.

Sposób według wynalazku objaśnia bliżej poniższy przykład, w którym obróbkę węglowodorów przeprowadzono w urządzeniu przedstawionym schematycznie na załączonym rysunku.

Przykład. 500 kg frakcji benzynowej z ropy karpackiej o temperaturze wrzenia 68—88°C i o składzie:

2-metylopentan	— 4,4%	wagowych
3-metylopentan	— 5,8%	"
n-heksan	— 19,1%	"
2,2 i 2,4-dwumetylopentan	— 2,5%	"
metylocyklopentan	— 22,1%	"
2,3 i 3,3-dwumetylopentan	— 2,6%	"
cykloheksan	— 30,8%	"
dwumetylocyklopentan	— 4,4%	"
metylocykloheksan	— 0,8%	"
benzen	— 7,5%	"

razem 100,0% wagowych

po podgrzaniu do 70—71° wprowadzono przewodem A do kolumny 1 (o sprawności 30 p.t.) i poddano destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym odbierając przewodem B (przy utrzymywaniu stopnia deflegmacji $R_x=20:1$), w temperaturze 60—61° 75 kg destylatu zawierającego: 70% izoheksanów, 24% n-heksanu, 2,5% metylocyklopentanu i 3,5% benzenu. Pozostałość odbierana w temperaturze 76° w ilości 405 kg zawierała: 16,5%

n-heksanu, 0,8% izoheksanu, 25% metylocyklopentanu i 38% cykloheksanu.

Pozostałość tę po podgrzaniu do 76—78° rozdestylowano w kolumnie 2 (o sprawności 40 p.t.) odbierając ze szczytu w temperaturze 70° ($R_x=55:1$) 235 kg frakcji metylocyklopentanowej zawierającej 47% heksanów, 37% metylocyklopentanu, 11% benzenu i 5% cykloheksanu.

Odbieraną w temperaturze 95—98°C pozostałość z tej kolumny w ilości 160 kg zawierającą 0,8% metylocyklopentanu, 1,4% izoheptanów, 63% cykloheksanu i 34,8% wyżej wrzących izoheptanów parafinowych i naftenowych skierowano do kolumny 3 (o sprawności 40 pt) odbierając przewodem C w temperaturze 79,5°C ($R_x=40-50:1$) frakcję cykloheksanową o zawartości cykloheksanu 92—94%. Uzyskano 105 kg frakcji cykloheksanowej i 46 kg odprowadzonej przewodem D pozostałości izoheptanowej o wysokiej liczbie oktanowej. Frakcję metylocyklopentanową odebraną u góry kolumny 2 poddano w temperaturze 65—175°C destylacji ekstrakcyjnej w kolumnie 4 (o sprawności 50 p.t.) stosując jako rozpuszczalnik anilinę ogrzaną do 75—77°C. Stosunek rozpuszczalnika do zawracanego refluksu wynosił 1,5:1, ($R_x=20-25:1$). Odebrano w temperaturze 65°C ze szczytu kolumny 4 przewodem E frakcję n-heksanową w ilości 93 kg zawierającą 85 % n-heksanu, 14,5% izoheksanów i 0,5% metylocyklopentanu. Odpędzoną od rozpuszczalnika na kolumnie 5 frakcję cykliczną w ilości 136 kg zawierającą 7,7% n-heksanu, 61% metylocyklopentanu, 8% cykloheksanu, 22% benzenu i 1,3% lżejszych izoheptanów poddano ponownie destylacji ekstrakcyjnej w temperaturze 70—177° w kolumnie 6 przy stosunku aniliny do węglowodorów 1:1 i $R_x=15:1$ (temperatura doprowadzonej aniliny wynosiła 87—89°C). Odebrany w temperaturze 70°C ze szczytu kolumny 6 destylat naftenowy zawierał 13% n-heksanu, 77% metylocyklopentanu, 7% cykloheksanu i 3% izoheptanów lżejszych. Pozostałość odebraną u dołu kolumny 6 w temperaturze 175—177° skierowano do kolumny odpędowej 7, z której przewodem F odprowadzono frakcję aromatyczną, zawierającą 90—95% benzenu i resztę cykloheksanu i metylocyklopentanu. Destylat naftenowy otrzymany w ilości 106 kg po przeprowadzeniu izomeryzacji w urządzeniu 8 rozdestylowano w kolumnie 9 (o sprawności 40 p.t. $R_x=30:1$) odbierając u dołu kolumny przewodem G w temperaturze 80°C, 93 kg cykloheksanu o czystości 90—95%, a ze szczytu kolumny w temperaturze 71° frakcję surowego metylocyklopentanu zawierającą do 40% n-heksanu. Połowę tej frakcji recyrkulowano do izomeryzacji a połowę do kolumny 4.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób wyodrębniania z destylatów ropy naftowej wrzących w temperaturze 60—90°C cykloheksanu, n-heksanu, frakcji izoheksanowej i izoheptanowej przy zastosowaniu procesów destylacyjnych i izomeryzacji **znamienny tym**, że surowiec ogrzany do temperatury 70—71° poddaje się pod ciśnieniem atmosferycznym destylacji w tem-

peraturze 60—76°, odbiera u góry kolumny destylacyjnej w temperaturze 60—61°C przedgon w postaci frakcji izoheksanowej, a u dołu kolumny w temperaturze 76° pozostałość, którą następnie rozdestylowuje się w temperaturze 70—98° i odbiera u góry kolumny w temperaturze 70° frakcję metylocyklopentanową, a u dołu kolumny w temperaturze 95—98° pozostałość cykloheksanową, z której po ponownym rozdestylowaniu odbiera się w temperaturze 79,5° frakcję cykloheksanu, a w temperaturze 103—104° pozostałość stanowiącą frakcję izoheptanową, przy czym frakcję metylocyklopentanową otrzymaną w drugim etapie destylacji poddaje się dwustopniowej destylacji ekstrakcyjnej w obecności furfuru lub aniliny jako

destylację ekstrakcyjną prowadzi się w temperaturze 65—175° i jako lżejszą frakcję odprowadza się w temperaturze 65° frakcję n-heksanową, a frakcję cięższą odprowadzoną w temperaturze 173—175°C po odpędzeniu rozpuszczalnika ponownie poddaje się destylacji ekstrakcyjnej w temperaturze 70—177°C, po czym odprowadzoną w temperaturze 70° lżejszą frakcję naftenową zawierającą głównie metylocyklopentan poddaje się w znanych warunkach izomeryzacji do cykloheksanu, a następnie destyluje i odbiera w temperaturze 80° frakcję cykloheksanu, zaś odpędzoną w temperaturze 71° lżejszą frakcję metylocyklopentanu częściowo zwraca do procesu izomeryzacji a częściowo do procesu destylacji ekstrakcyjnej.

