

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.I.1962 (P 98 125)

Pierwszeństwo: 26.I.1961 Niemiecka
Republika
Federalna

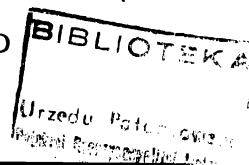
Opublikowano: 20. IX. 1966

Kl. 23 b, 2/01

MKP C 10 g

21/20

UKD



Współtwórcy wynalazku: dr Karl-Heinz Eisenlohr, dr Hans Wirth

Właściciel patentu: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt nad
Menem (Niemiecka Republika Federalna)**Sposób oddzielania węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych**

1

Otrzymywanie czystych węglowodorów aromatycznych lub czystych węglowodorów niearomatycznych jak nafteny, parafiny lub olefiny z frakcji benzyny lub podobnych mieszanin węglowodorowych nie jest na ogół możliwe na drodze prostego frakcjonowania, lecz tylko przy zastosowaniu selektywnych rozpuszczalników. Zna-
5 jest na przykład rozdzielanie węglowodorów aromatycznych i niearomatycznych za pomocą glikolu dwuetylenowego lub dwutlenku siarki metodą ekstrakcji w układzie ciecz — ciecz. Można również stosować wyższe glikole polietylenowe lub estry glikoli polietylenowych. Poza tym jako odpowiednie rozpuszczalniki wymienione są w literaturze furfuroł, ester kwasu węglowego, dwumetyloformamid, monoetyloformamid i cykliczne sulfony.

Za pomocą rozpuszczalników można prawie całkowicie oddzielić związki aromatyczne od parafin lub naftenów. Proponowano już także stosowanie jako selektywnego rozpuszczalnika dla węglowodorów aromatycznych N-metylopirolidonu. Je-
10 żeli rozdzielana mieszanina węglowodorów zawiera obok związków aromatycznych i parafin lub naftenów jeszcze węglowodory olefinowe, wówczas nie udaje się na drodze ekstrakcji całkowicie od-
15 dzielić olefin od związków aromatycznych, co więcej, część olefin znajduje się w ekstrakcie zawierającym związki aromatyczne, a część w rafinacie zawierającym związki niearomatyczne. Ponieważ dotychczas nie można było uzyskać czystych zwią-
20

2

zków aromatycznych wolnych od olefin na drodze ekstrakcji za pomocą selektywnych rozpuszczalników i przez następne frakcjonowanie, a jeżeli chodzi o czystość związków aromatycznych wolnych od
5 olefin, stawiano bardzo wysokie wymagania, konieczne było stosowanie dodatkowych środków, w celu obniżenia zawartości olefin poniżej wymaganych granic, które na przykład dla czystego benzenu lub czystego toluenu wynoszą poniżej 1/1000%
10 molowych. W celu zadośćuczynienia wymaganiom dotyczącym czystości konieczne było stosowanie do ekstrakcji produktu wyjściowego, który posiadał maksymalnie niską zawartość olefin i oprócz tego poddawanie dodatkowej obróbce ekstraktu
15 związków aromatycznych, w celu usunięcia śladów olefin. Przy przeróbce różnych surowców bogatych w olefiny, jak benzenu koksowniczego, benzyny rozkładowej, benzenu ze zgazowania oleju lub
20 tym podobnych, które wykazują liczbę bromową od 10—100 g/100 ml, trzeba było obniżyć najpierw liczbę bromową do wartości mniejszej aniżeli 0,1 g/100 ml na drodze katalitycznej rafinacji uwodorniającej, ażeby można było za pomocą dalszych
25 znanych środków otrzymać z nich czysty benzen o liczbie bromowej niższej aniżeli 0,01 g/100 ml. Jako konieczną obróbkę dodatkową zalecano przy tym w pierwszym rzędzie przepuszczanie par wę-
30 glowodorów nad ziemią bielącą w temperaturze około 200°C.

Przy wspólnej ekstrakcji związków olefinowych

i związków aromatycznych z węglowodorów wrzających w takim samym zakresie temperatur jak benzyny i lekkie oleje stanowiące paliwo do silników, stosuje się według niemieckiego opisu patentowego nr. 1.087.735 alkanodwumityle, dwumetylohydantoine, N-alkilopirrolidon, γ -butyrolakton, cyjanoetery dwuetylenoglikoli lub trój- albo czteroetylenoglikole w połączeniu z pomocniczym związkiem parafinowym o łańcuchu prostym lub posiadającym tylko jedno odgałęzienie łańcucha, w zakresie temperatur 177—238°C

Stwierdzono, że przy zastosowaniu N-metylopirolidonu jako selektywnego rozpuszczalnika i przy utrzymywaniu określonych warunków, można na drodze ekstrakcji, w układzie ciecz — ciecz całkowicie oddzielić olefiny od związków aromatycznych tak, że otrzymane czyste produkty odpowiadają najwyższym wymaganiom pod względem czystości, przy czym nie jest konieczna dodatkowa obróbka w wysokich temperaturach za pomocą składników o działaniu katalitycznym lub powierzchniowo-czynnym.

Sposób według wynalazku rozdzielania mieszanin węglowodorów przez ekstrakcję w układzie ciecz — ciecz w przeciwnym kierunku, przy użyciu rozpuszczalnika selektywnego dla związków aromatycznych i niskowrzącego rozpuszczalnika przeciwnieprądowego polega na ekstrakowaniu związków aromatycznych i części olefin N-metylopirolidonom zawierającym wodę, po czym uzyskany ekstrakt destyluje się, zbiera frakcje główne zawierające każdą czyste związki aromatyczne, a frakcje pośrednie zawierające olefiny i przedgon o temperaturze wrzenia poniżej 80°C zawierający olefiny, zawraca się, przy czym korzystnie zawraca się je razem z rozpuszczalnikiem przeciwnieprądowym. Stwierdzono, że przy rozdzielaniu na drodze destylacji ekstraktu zawierającego związki aromatyczne i ślady olefin, olefiny destylują w temperaturach zawartych między temperaturami wrzenia poszczególnych czystych związków aromatycznych. Ekstrakcję prowadzi się w temperaturze 10—40°C.

Stosunki te przedstawiono na fig. 1, na której naniesiono krzywą wrzenia w stosunku do zawartości olefin w produkcie każdorazowo otrzymywanym z głowicy kolumny destylacyjnej. Krzywą wrzenia 1 otrzymano w znany sposób, to jest w czasie destylacji okresowo nanoszono temperaturę na głowicy kolumny z uwzględnieniem ilości destylatu przechodzącego w tej temperaturze.

Zużycie bromu (krzywa 2) wskazuje na zawartość olefin w poszczególnych frakcjach, przy czym jako miarę zawartości olefin podano zużycie bromu według OIN 51763. Jak widać z fig. 1 zużycie bromu wykazuje maksima w przedgonie i przy przejściach pomiędzy poszczególnymi związkami aromatycznymi, co wskazuje na odpowiednio wysoką zawartość olefin w tych frakcjach pośrednich. Przy korzystnym zawracaniu przedgonu i frakcji pośrednich w myśl wynalazku, ślady olefin zawarte jeszcze w ekstrakcie wracają w obieg kołowym z powrotem do ekstrakcji i zostają w ten sposób przeprowadzone do rafinatu nie zawierającego związków aromatycznych. Również przy ta-

kim prowadzeniu procesu ilość związków niearomatycznych zawarta jeszcze w zawracanym ekstrakcie, jest bardzo mała i wynosi na ogół poniżej 2%, a najczęściej znacznie poniżej 1%. Zamiast 5 zawracać do ekstrakcji frakcje pośrednie zawierające olefiny z ekstraktu związków aromatycznych można dodawać je również do rozdzielanej mieszaniny węglowodorów, a mianowicie najlepiej przed katalityczną rafinacją uwodorniającą. Jako olefiny stosowane są do tego celu przede wszystkim monoolefiny jak propen, buten-1, buten-2, i różne penteny i nafteny jak na przykład cyklopenten.

Jako surowce wyjściowe do selektywnej ekstrakcji sposobem według wynalazku nadają się wszystkie mieszaniny węglowodorów pochodzące z uszlachetniania paliw stałych i ciekłych, zwłaszcza benzen koksowniczy i benzyna z wylęwania, oraz produkty otrzymane z przeróbki ropy naftowej. Produkty wyjściowe można oczyszczać w znany sposób na przykład przez katalityczną rafinację uwodorniającą i traktować ziemią bielącą lub innymi znanymi środkami.

Okazało się, że szczególnie selektywnym rozpuszczalnikiem jest N-metylopirolidon zawierający 5—25% wody, w odniesieniu do ilości N-metylopirolidonu. Jako rozpuszczalnik przeciwnieprądowy stosuje się frakcję węglowodorów wrzącą w temperaturze poniżej 60°C, korzystnie poniżej 40°C, zawierającą korzystnie propan, butan lub pentan. Frakcja ta może również zawierać jeszcze olefiny i nafteny o wyżej wymienionym zakresie temperatur wrzenia. Proces prowadzi się zwykle pod ciśnieniem normalnym. Jeżeli z pewnych względów, przy stosowaniu rozpuszczalnika przeciwnieprądowego, szczególnie niskowrzącego, trzeba pracować przy górnej granicy zastrzeżanego zakresu temperatur to jest 10—40°C, wówczas ekstrakcję można prowadzić również pod ciśnieniem, przy czym urządzenie do ekstrakcji, składające się z kolumny ekstrakcyjnej lub korzystnie z wielostopniowego urządzenia ekstrakcyjnego, składającego się z mieszalnika i rozdzielacza, należy przystosować do podwyższonego ciśnienia. Urządzenie do ekstrakcji korzystnie posiada takie wymiary, aby sprawność odpowiadała 20—30 półkom teoretycznym. Rozdzielaną mieszaninę podaje się do urządzenia w tym miejscu, które odpowiada mniej więcej 8—18 półce teoretycznej, przy czym równocześnie na 1 półkę podaje się N-metylopirolidon zawierający wodę, a na ostatnią półkę rozpuszczalnik przeciwnieprądowy. W czasie ekstrakcji N-metylopirolidon zawierający wodę wymywa z mieszaniny węglowodory aromatyczne, małą część olefin i razem z nimi opuszcza urządzenie do ekstrakcji. Następnie oddziela się go na drodze destylacji od wyekstrahowanych związków aromatycznych i z powrotem zawraca do ekstrakcji. Część ekstraktu związków aromatycznych otrzymanego w czasie tej destylacji zawierającego jeszcze niskowrzący rozpuszczalnik przeciwnieprądowy dla parafin podaje się na ostatnią półkę urządzenia do wielostopniowej ekstrakcji w ilości 0,2—1,2-krotnej stosowanej ilości związków aromatycznych. W tym końcu ekstraktora, w którym odprowadza się N-metylopirolidon zawierający

wodę i związki aromatyczne, doprowadza się równocześnie niskowrzący rozpuszczalnik przeciwpądowy dla parafin i frakcje pośrednie zawierające zarówno olefiny, jak też związki aromatyczne.

Sposób według wynalazku przedstawiono schematycznie i przykładowo za pomocą fig. 2.

Przewodem 1 wchodzi mieszanina węglowodorów bogata w olefiny i zawierająca związki aromatyczne do urządzenia 2, w którym zachodzi uwodorniająca rafinacja. Rafinowane węglowodory wprowadza się następnie do urządzenia destylacyjnego 3, z którego przewodem 4 pobiera się szczególnie korzystną do otrzymania związków aromatycznych frakcję zasadniczą (tak zwany przekrój BTX). Niżej wrzące składniki rafinatu z uwodornienia, opuszczają urządzenie destylacyjne przewodem 5, a wyżej wrzące przewodem 6. Rozdzieloną frakcję związków aromatycznych doprowadza się do ekstraktora 7, mniej więcej w środku. Równocześnie do ekstraktora doprowadza się przewodem 11 do pierwszej półki N-metylopirolidon zawierający wodę, a przewodem 18 do ostatniej półki rozpuszczalnik przeciwpądowy i ewentualnie zawracany ekstrakt. Związki aromatyczne rozpuszczają się dobrze w N-metylopirolidonie zawierającym wodę i razem z nią opuszczają ekstraktor przewodem 8, wchodzą do kolumny destylacyjnej 10 i zostają tu oddzielone od selektywnego rozpuszczalnika, który zawraca się w obiegu kołowym przewodem 11 z powrotem do ekstrakcji. Niearomatyczne składniki mieszaniny wsadowej odprowadza się z ekstraktora razem z niskowrzącym rozpuszczalnikiem przeciwpądowym przewodem 9 i doprowadza do kolumny destylacyjnej 12, w której związki niearomatyczne otrzymuje się u dołu kolumny i odprowadza je przewodem 13, podczas gdy rozpuszczalnik przeciwpądowy zawraca się do ekstraktora przewodami 14 i 18. Ekstrakt związków aromatycznych otrzymywany na głowicy kolumny destylacyjnej 10 prowadzi się korzystnie przewodem 16 do kolumny 17 dla benzenu. Część ekstraktu można zawrócić przewodem 15 bezpośrednio do ekstrakcji. Korzystnie jednak całą ilość ekstraktu związków aromatycznych doprowadza się do kolumny 17 dla benzenu, z której odbiera się przewodem 20 czysty benzen, podczas gdy na głowicy kolumny otrzymuje się zawierający olefiny przedgon o liczbie bromowej na przykład 60 mg/100 ml, jak przedstawiono na fig. 1.

Związki aromatyczne o temperaturze wrzenia wyższej od benzenu wprowadza się przewodem 21 do kolumny 22 dla toluenu, z której przewodem 24 odbiera się czysty toluen, podczas gdy na głowicy kolumny otrzymuje się frakcję pośrednią o stosunkowo wysokiej zawartości olefin, którą łączy się z produktem otrzymywanym na głowicy kolumny 17 i zawraca przewodami 19 i 13 do ekstraktora, lub przewodem 26 jako ciecz zasilającą do ekstrakcji.

U dołu kolumny 22 otrzymuje się związki aromatyczne wyżej wrzące, które rozdziela się w zwykły sposób, jak opisano dla benzenu i toluenu w niewidocznym na rysunku urządzeniu do destylacji.

Sposobem według wynalazku można np. otrzy-

mać z mieszaniny wyjściowej zawierającej 25% benzenu, 18% toluenu, 7% ksylenu i 50% związków niearomatycznych, o liczbie bromowej 3 g/100ml czyste związki aromatyczne o następujących danych:

benzen: temperatura topnienia 5,5°, liczba bromowa poniżej 0,005 g/100 ml;

toluen: współczynnik załamania przy 20° = 1,4967; liczba bromowa poniżej 0,01 g/100 ml.

- 10 Sposobem według wynalazku możliwe jest otrzymywanie tak bardzo czystych produktów prościej, aniżeli według dotychczasowego stanu techniki. Otrzymywanie tych produktów może nastąpić wyłącznie na drodze ekstrakcji w układzie ciecz — ciecz i przez następną destylację frakcjonowaną. Dodatkowa obróbka ekstraktu związków aromatycznych za pomocą ziemi bielącej w temperaturze około 200°C staje się zbędna. Z powodu całkowitego oddzielenia olefin od związków aromatycznych sposobem według wynalazku możliwe jest poza tym znaczne uproszczenie normalnej obróbki wstępnej ekstraktu, zwłaszcza katalitycznej rafinacji uwodorniającej. Ponieważ w produkcie wyjściowym dopuszczalne są wyższe zawartości olefin, 15 uwodornianie można prowadzić w bardziej zachowawczych warunkach. W następstwie tego węglowodory benzenowe są słabiej atakowane i otrzymuje się je z wyższą wydajnością. Oprócz tego możliwe jest stosowanie gazu uwodorniającego o 20 mniejszym ciśnieniu cząstkowym wodoru lub katalizatorów, które lepiej odsiarczają, lecz wykazują słabsze działanie uwodorniające. W sumie, rafinację uwodorniającą można prowadzić w warunkach ekonomicznych przy dużym obciążeniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych przez ekstrakcję w układzie ciecz — ciecz N-metylopirolidonom zawierającym 5—25% wody, zawracanie do ekstrakcji frakcji pośrednich i /lub niskowrzących węglowodorów stanowiących rozpuszczalnik przeciwpądowy oraz destylację uzyskanego ekstraktu i rafinatu, **znamienny tym**, że mieszaninę węglowodorów zawierającą olefiny poddaje się ekstrakcji w temperaturze 10—40°C, po czym otrzymany ekstrakt N-metylopirolidonowy po odpędzeniu N-metylopirolidonu poddaje się destylacji, przy czym przedgon o temperaturze wrzenia poniżej 80°C, jak też zawierające olefiny frakcje pośrednie, których temperatura wrzenia znajduje się pomiędzy temperaturami wrzenia czystych związków aromatycznych zawraca się do ekstrakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że frakcje pośrednie zebrane przy destylacji ekstraktu łączy się z rozpuszczalnikiem przeciwpądowym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik przeciwpądowy stosuje się frakcję węglowodorów, wrzącą poniżej 60°C, korzystnie poniżej 40°C, zawierającą ewentualnie olefiny.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że

zawierający wodę N-metylopirolidon stosuje się w ilości 4—8-krotnej zaś rozpuszczalnik przeciwpądowy w ilości 0,2—0,8-krotnej w stosunku do ilości związków aromatycznych zawartych w surowcu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik przeciwpądowy odbiera się z ekstrakcji razem z węglowodorami niearomatycznymi, oddziela się od tych ostatnich przez destylację i zwraca do ekstrakcji.

Fig. 1

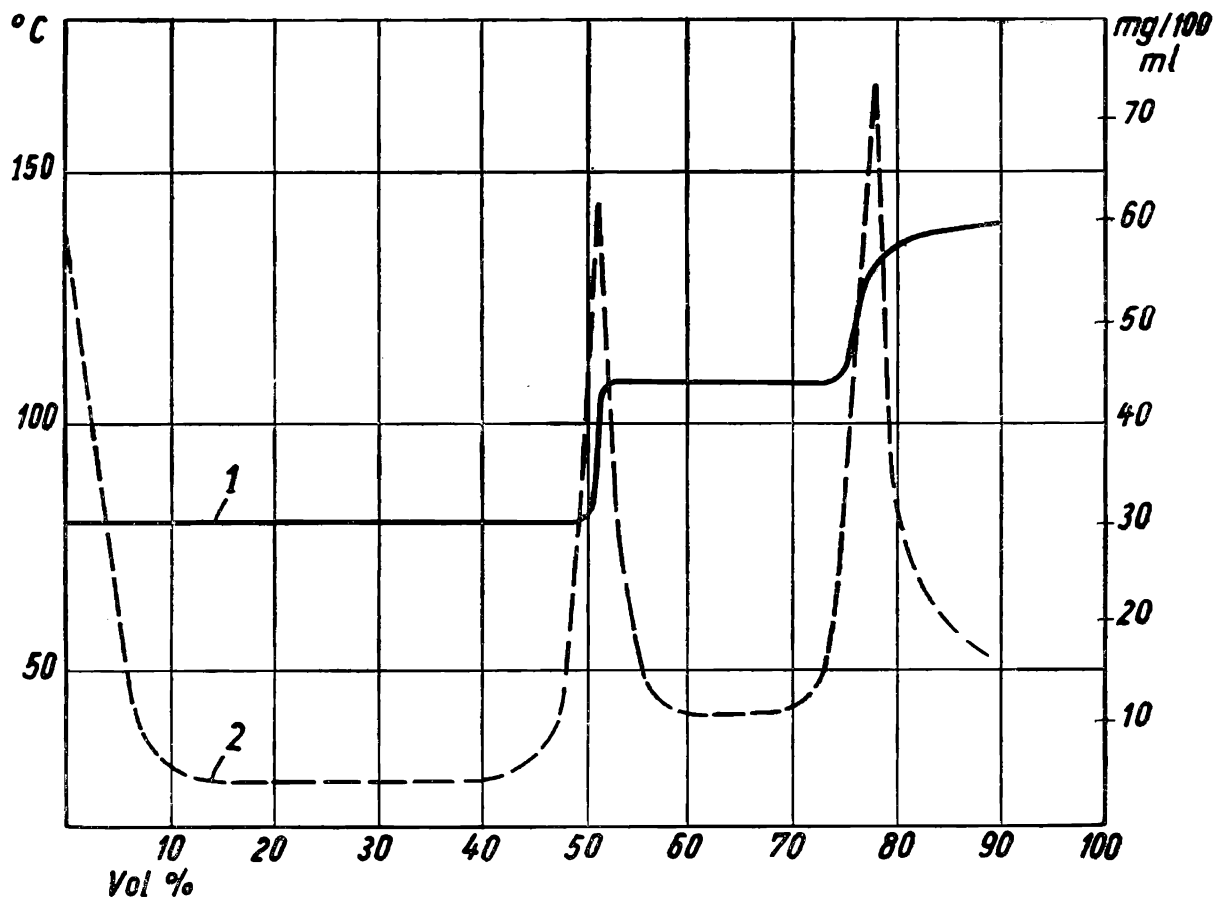


Fig. 2

