(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 241 638**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87100581.5**

(51) Int. Cl.4: **C10G 7/08**

(22) Anmeldetag: **17.01.87**

(30) Priorität: **12.04.86 DE 3612384**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43

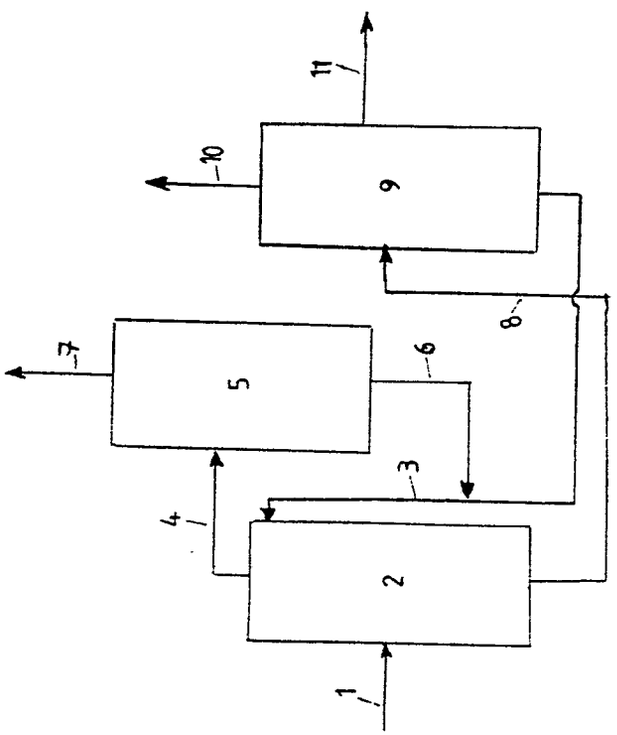
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IT LU NL SE

(71) Anmelder: **Krupp Koppers GmbH**
Altendorfer Strasse 120
D-4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: **Preusser, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.**
Lönsberg 24
4300 Essen 1(DE)
Erfinder: **Emmerich,Gerd,Dipl.-Ing.**
Kamperfeld 21
D-4300 Essen 1(DE)
Erfinder: **Schulze,Martin,Chem.-Ing.**
Krudenscheider Weg 83
D-5620 Velbert 15(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines zur Verwendung als Blendingkomponente für Vergaserkraftstoffe geeigneten Aromatenkonzentrates.

(57) Bei diesem Verfahren werden Einsatzkolonnenwasserstoffgemische mit einem Siedebereich zwischen 40 und 170°C ohne vorherige Auftrennung in einzelne Fraktionen einer Extraktivdestillation unter Verwendung von N-substituierten Morpholinen, deren Substituenten nicht mehr als sieben C-Atome aufweisen, als selektivem Lösungsmittel unterworfen. Hierbei werden die niedrig siedenden Nichtaromaten mit einem Siedebereich bis ca. 105°C praktisch vollständig und die höher siedenden Aromaten mit einem Siedebereich zwischen ca. 105 und 160°C zum überwiegenden Teil als Raffinat gewonnen, während die Aromaten, die ganz oder teilweise als Blendingkomponente eingesetzt werden, im Extrakt der Extraktivdestillation anfallen.



EP 0 241 638 A2

Verfahren zur Herstellung eines zur Verwendung als Blendingkomponente für Vergaserkraftstoffe geeigneten Aromatenkonzentrates.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zur Verwendung als Blendingkomponente für Vergaserkraftstoffe geeigneten Aromatenkonzentrates aus Einsatzkohlenwasserstoffgemischen mit einem Siedebereich zwischen 40 und 170°C, die neben Nichtaromaten mehrere Aromaten enthalten.

Die in den letzten Jahren im Interesse des Umweltschutzes in die Wege geleiteten Maßnahmen haben auf dem Gebiet des Kraftfahrzeugwesens dazu geführt, daß die Nachfrage nach bleifreien Vergaserkraftstoffen ständig gestiegen ist und auch in Zukunft noch weiter steigen wird. Durch diese bleifreien Vergaserkraftstoffe kann nämlich eine Vergiftung der Katalysatoren vermieden werden, die in immer größerem Umfang den Otto-Motoren zur Verringerung des Schadstoffausstoßes nachgeschaltet werden.

Gleichzeitig werden jedoch an die bleifreien Vergaserkraftstoffe, insbesondere im Hinblick auf deren Klopffestigkeit, die gleichen Qualitätsansprüche gestellt wie an die entsprechenden verbleiten Vergaserkraftstoffe. Die geforderten Octanzahlen müssen deshalb durch Zusatz anderer Stoffe und/oder durch eine andere Kraftstoffzusammensetzung erreicht werden. Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, daß durch einen Zusatz von Benzol die Klopffestigkeit des Vergaserkraftstoffes erhöht werden kann. Wegen der carcinogenen Eigenschaften des Benzols ist man jedoch in neuerer Zeit bestrebt, den Benzolgehalt im Kraftstoff möglichst niedrig zu halten. Dies hat deshalb dazu geführt, daß eine ganze Reihe anderer Methoden zur Octanzahlverbesserung entwickelt wurden. Neben dem verstärkten Einsatz von Alkylat-und Polymerbenzinen werden auch bestimmte Alkohole, wie z.B. Methanol, Isopropanol und tert.Butanol sowie bestimmte Äther, wie z.B. Methyl-tert.-butyläther und -amyläther, als Octanzahlverbesserer verwendet. Sehr häufig wird auch durch Zusatz von Aromatenkonzentraten, in denen neben wenig Benzol vor allem C_7 -bis C_9 -Aromaten enthalten sind, die geforderte Octanzahl im Vergaserkraftstoff eingestellt.

Deshalb kommt der Gewinnung derartiger als Blendingkomponente für Vergaserkraftstoffe geeigneter Aromatenkonzentrate eine ständig wachsende Bedeutung zu. Hierbei sollen diese Aromatenkonzentrate einen nicht zu hohen Benzolgehalt aufweisen. Dies wird nicht nur wegen der bereits erwähnten carcinogenen Eigenschaften des Benzols angestrebt, sondern vor allem auch deshalb, weil das Benzol im Vergleich zu anderen Aromaten, wie z.B. Toluol, eine geringere octanzahlverbessernde Wirkung besitzt. Als Ausgangsprodukt zur Herstellung solcher Aromatenkonzentrate eignen sich insbesondere aromatenhaltige Kohlenwasserstoffgemische aus der Erdölverarbeitung, wie z. B. Reformate und Platformate. Einstzkohlenwasserstoffgemische mit hohem Benzolgehalt, wie z.B. Pyrolysebenzin oder Kokereirohbenzol, sind dagegen aus den weiter oben geschilderten Gründen für den genannten Zweck weniger geeignet.

Da die in Betracht kommenden Einsatzkohlenwasserstoffgemische normalerweise einen weiten, zwischen 40 und 170°C liegenden Siedebereich aufweisen, erfolgte die Abtrennung der Aromatenkonzentrate aus diesen Einsatzkohlenwasserstoffgemischen bisher in der Praxis ausschließlich durch Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung hierfür üblicher Lösungsmittel, wie z.B. Polyäthylenglykol, Sulfolan, N-Methylpyrrolidon und anderer. Dem verwendeten Lösungsmittel werden hierbei normalerweise zwecks Erhöhung der Selektivität mehr oder weniger große Mengen an Wasser zugesetzt, was sich sehr nachteilig auf den Energiebedarf auswirkt. Außerdem wird die Flüssig-lüssig-Extraktion vielfach unter Verwendung eines sogenannten Gegenlösungsmittels, wie z.B. Pentan, durchgeführt. Die Verwendung derartiger Zusätze stellt jedoch ohne Zweifel eine erhebliche Komplizierung des Verfahrens dar, da einerseits die dadurch gewonnenen Reinprodukte stets gewisse Mengen an diesen Fremdstoffen enthalten, welche nachträglich unter erhöhtem Aufwand an Energie und Apparatur entfernt werden müssen, und andererseits die Anwendung dieser Zusatzstoffe als solche zusätzliche Kosten verursachen kann. Außerdem sind zur Durchführung der Flüssig-Flüssig-Extraktion wegen der dort herrschenden Viskositäts-und Temperaturverhältnisse aufwendige Extraktoren erforderlich, wie z.B. sogenannte Mixer-Settler-Extraktoren oder Extraktoren mit bewegten Einbauten.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion verursacht daher neben hohen Betriebskosten auch noch hohe Investitionskosten. Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, durch das die Aromatenkonzentrate der eingangs genannten Art in besonders einfacher und kostengünstiger Weise gewonnen werden können.

Das der Lösung dieser Aufgabe dienende Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch ohne vorherige Auftrennung in einzelne Fraktionen einer Extraktivdestillation unter Verwendung von N-substituierten

Morpholinen, deren Substituenten nicht mehr als sieben C-Atome aufweisen, als selektivem Lösungsmittel unterworfen wird, wobei die niedrig siedenden Nichtaromaten mit einem Siedebereich bis ca. 105°C praktisch vollständig und die höher siedenden Nichtaromaten mit einem Siedebereich zwischen ca. 105 und 160°C zum überwiegenden Teil als Raffinat über Kopf aus der Extraktivdestillationskolonne abdestilliert werden, während die Hauptmenge der Aromaten sowie die restlichen Nichtaromaten zusammen mit dem verwendeten Lösungsmittel als Extrakt aus dem Sumpf der Extraktivdestillationskolonne abgezogen werden, worauf das Lösungsmittel in einer nachgeschalteten Abtreiberkolonne destillativ von den übrigen Kohlenwasserstoffen des Extraktes abgetrennt wird und diese ganz oder teilweise als Blendingkomponente eingesetzt werden.

Im Hinblick auf den weiten Siedebereich des Einsatzkohlenwasserstoffgemisches muß es als durchaus überraschendes und nicht naheliegendes Ergebnis gewertet werden, daß es ohne jede Vorfraktionierung des Einsatzproduktes gelingt, dieses unmittelbar durch Extraktivdestillation in der erfindungsgemäß beanspruchten Art und Weise aufzutrennen. Bisher ist die Fachwelt nämlich stets von der Annahme ausgegangen, daß durch eine Extraktivdestillation nur solche Einsatzprodukte aufgetrennt werden können, die einen möglichst engen Siedebereich aufweisen.

Durch die Anwendung der Extraktivdestillation werden die weiter oben beschriebenen Nachteile der Flüssig-Flüssig-Extraktion vermieden, da einerseits das erfindungsgemäß zur Anwendung gelangende Lösungsmittel ohne jeden Wasserzusatz verwendet wird und andererseits - wie bei der Extraktivdestillation allgemein üblich - verhältnismäßig einfach konstruierte Kolonnen zur Anwendung gelangen können.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mit einem sehr niedrigen Verhältnis von Einsatzprodukt zu Lösungsmittel, das im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 3 liegt, gearbeitet werden. Unter den für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Frage kommenden selektiven Lösungsmitteln hat sich das N-Formylmorpholin als besonders geeignet erwiesen.

Die Abbildung zeigt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens in stark vereinfachter Darstellung. Hierbei wird das zur Verarbeitung gelangende Einsatzkohlenwasserstoffgemisch ohne jede Vorfraktionierung über die Leitung 1 in den mittleren Teil der mit Einbauten (Böden) versehenen Extraktivdestillationskolonne 2 eingeleitet. Die Kohlenwasserstoffe des Raffinates entweichen dabei über Kopf aus der Extraktivdestillationskolonne 2 und gelangen über die Leitung 4 in die Kolonne 5, in der die Kohlenwasserstoffe des Raffinates destillativ von den Lösungsmittelresten abgetrennt werden. Letztere gelangen über die Leitung 6 in die Leitung 3, durch die das verwendete Lösungsmittel in den Oberteil der Extraktivdestillationskolonne 2 eingeleitet wird. Die vom Lösungsmittel befreiten Kohlenwasserstoffe des Raffinates werden über die Leitung 7 über Kopf aus der Kolonne 5 abgezogen und ihrer weiteren Verwendung zugeführt. Die Kohlenwasserstoffe des Extraktes werden zusammen mit der Hauptmenge der Lösungsmittel über die Leitung 8 aus dem Sumpf der Extraktivdestillationskolonne 2 abgezogen und von dort in den mittleren Teil der Abtreiberkolonne 9 eingeleitet, die gegebenenfalls auch mit Einbauten (Böden) versehen sein kann. In dieser Kolonne werden die hauptsächlich aus Aromaten bestehenden Kohlenwasserstoffe des Extraktes aus dem Lösungsmittel abgetrieben, wobei das wiedergewonnene Lösungsmittel, das sich im Sumpf der Abtreiberkolonne 9 anreichert, über die Leitung 3 zur Extraktivdestillationskolonne 2 zurückgeführt wird. Die vom Lösungsmittel befreiten Kohlenwasserstoffe des Extraktes werden dagegen über die Leitungen 10 bzw. 11 aus der Abtreiberkolonne 9 abgezogen und ihrer weiteren Verwendung zugeführt.

Das in der Abbildung dargestellte Fließschema enthält nur die für die Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens unbedingt notwendigen Anlagenteile, während alle Nebeneinrichtungen, die nicht unmittelbar im Zusammenhang mit der Erfindung stehen, im Fließschema nicht dargestellt wurden. Dies gilt insbesondere für die Wärmeaustauscher zum Wärmeaustausch zwischen den einzelnen Prozeßströmen, die Umlaufkocher zur Beheizung der einzelnen Kolonnen, die Einrichtungen zur Regenerierung bzw. Ergänzung des verbrauchten Lösungsmittels sowie sämtliche Meß-und Regeleinrichtungen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind folgende Varianten möglich:

1. Die Betriebsbedingungen in der Extraktivdestillationskolonne 2 werden so eingestellt, daß sich das im Einsatzkohlenwasserstoffgemisch enthaltene Benzol weitgehend in dem Extrakt anreichert und ein benzolarmes Raffinat anfällt. In der Abtreiberkolonne 9 wird dann das im Extrakt enthaltene Benzol von den übrigen Aromaten destillativ abgetrennt und als verkaufsfähiges Reinbenzol mit einem Nichtaromatengehalt von < 1000 ppm als Kopfprodukt über die Leitung 10 abgezogen, während das als Blendingkomponente dienende Aromatenkonzentrat, welches in diesem Falle praktisch mehr oder weniger benzolfrei ist, als Seitenstrom über die Leitung 11 oder über eine an dieser Stelle angeordnete, im Fließschema nicht dargestellte Seitenkolonne aus der Abtreiberkolonne 9 entfernt wird.

2. In diesem Falle werden die Betriebsbedingungen der Extraktivdestillationskolonne 2 so eingestellt, daß ein Teil des im Einsatzkohlenwasserstoffgemisch enthaltenen Benzols mit ins Raffinat übergeht und im Aromatenkonzentrat des Extraktes nur noch ein Benzolgehalt verbleibt, der einen gewünschten, unter 5 Gew.-% liegenden Maximalwert nicht überschreitet. Bei der Aufarbeitung des Extraktes in der Abtreiberkolonne 9 wird hierbei das anfallende, als Blendingkomponente dienende Aromatenkonzentrat ausschließlich über die Leitung 10 abgezogen, während der Seitenabzug über die Leitung 11 außer Betrieb bleibt.

3. Wenn einerseits der Benzolgehalt im Einsatzkohlenwasserstoffgemisch relativ niedrig ist und andererseits die Anreicherung dieses Benzolgehaltes in dem als Blendingkomponente dienenden Aromatenkonzentrat nicht als störend angesehen wird, kann schließlich die Extraktivdestillationskolonne 2 unter solchen Betriebsbedingungen betrieben werden, daß das gesamte Benzol praktisch vollständig in den Extrakt übergeht. In Abweichung von der Verfahrensvariante 1 findet in diesem Falle jedoch in der Abtreiberkolonne 9 keine Abtrennung des Benzols von den übrigen Aromaten statt. Das heißt, in diesem Falle wird das Aromatenkonzentrat in seiner Gesamtheit über die Leitung 10 aus der Abtreiberkolonne 9 abgezogen und der Seitenabzug über die Leitung 11 bleibt außer Betrieb.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anfallenden Raffinate können als sogen. Chemiebenzin einer Weiterverarbeitung zugeführt werden. So können diese Raffinate beispielsweise als Ausgangsmaterial für die Äthylenpyrrolyse oder für Isomerisierungsprozesse eingesetzt werden. Die als Blendingkomponente verwendeten, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Aromatenkonzentrate weisen nur noch einen geringen, zwischen 0,5 bis 5,0 Gew.% betragenden Nichtaromatengehalt auf.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise wird durch die nachfolgenden Verfahrensbeispiele belegt. In allen drei Verfahrensbeispielen wurde dabei für die Extraktivdestillation N-Formylmorpholin als selektives Lösungsmittel verwendet. Die Extraktivdestillationskolonne 2 besaß hierbei jeweils 50 Böden. Das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch wurde in allen drei Fällen mit einer Temperatur von 70°C in die Extraktivdestillationskolonne 2 eingeleitet und die Kopftemperatur dieser Kolonne lag jeweils bei etwa 100°C.

Im Verfahrensbeispiel 1 wurde als Einsatzkohlenwasserstoffgemisch ein sogenanntes Reformat aus der Erdölverarbeitung mit einem Aromatengehalt von 65 Gew.-% und einer Octanzahl (ROZ) von 92 eingesetzt, wobei die Verfahrensvariante 2 zur Anwendung gelangte.

Im Verfahrensbeispiel 2 wurde ein sogenanntes Platformat mit einem Aromatengehalt von 42 Gew.-% und einer Octanzahl (ROZ) von 83 als Ausgangsmaterial eingesetzt, wobei wiederum die Verfahrensvariante 2 zur Anwendung gelangte.

Im Verfahrensbeispiel 3 wurde schließlich nochmals das gleiche Reformat wie im Verfahrensbeispiel 1 als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die Aufarbeitung dieses Ausgangsmaterials erfolgte hierbei jedoch nach der Verfahrensvariante 1.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle:

Verfahrensbeispiel Nr.		1	2	3
Leitung 1: (Einsatzprodukt)	Benzol	7 kg/h	3 kg/h	7 kg/h
	Toluol	25 kg/h	17 kg/h	25 kg/h
	C8-Aromaten	30 kg/h	20 kg/h	30 kg/h
	C9-Aromaten	3 kg/h	2 kg/h	3 kg/h
	Nichtaromaten	35 kg/h	58 kg/h	35 kg/h
	Temperatur	70° C	70° C	70° C
	ROZ	92	83	92
Leitung 7: (Raffinat)	Benzol	6,4 kg/h	2,8 kg/h	0,2 kg/h
	Nichtaromaten	34,1 kg/h	57,0 kg/h	34,1 kg/h
	Temperatur	80° C	80° C	80° C
Leitung 10: (Aromatenkonzentrat)	Nichtaromaten	0,9 kg/h	1,0 kg/h	1000 ppm Nichtaromaten
	Benzol	0,6 kg/h	0,2 kg/h	6,2 kg/h
	Toluol	25,0 kg/h	17,0 kg/h	
	C8-Aromaten	30,0 kg/h	20,0 kg/h	
	C9-Aromaten	3,0 kg/h	2,0 kg/h	
	Druck	0,2 bar	0,2 bar	0,2 bar
	Temperatur	84° C	84° C	32° C
	ROZ	112	110	
Leitung 11: (Aromatenkonzentrat nach Benzolabtrieb)	Nichtaromaten			0,9 kg/h
	Benzol			0,6 kg/h
	Toluol			25,0 kg/h
	C8-Aromaten			30,0 kg/h
	C9-Aromaten			3,0 kg/h
	ROZ			112
	Temperatur			90° C
Energiebedarf der Gesamtanlage:		18 000 kcal/h	19 000 kcal/h	18 600 kcal/h

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines zur Verwendung als Blendingkomponente für Vergaserkraftstoffe geeigneten Aromatenkonzentrates aus Einsatzkohlenwasserstoffgemischen mit einem Siedebereich zwischen 40 und 170°C, die neben Nichtaromaten mehrere Aromaten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch ohne vorherige Auftrennung in einzelne Fraktionen einer Extraktivdestillation unter Verwendung von N-substituierten Morpholinen, deren Substituenten nicht mehr als sieben C-Atome aufweisen, als selektivem Lösungsmittel unterworfen wird, wobei die niedrig siedenden Nichtaromaten mit einem Siedebereich bis ca. 105°C praktisch vollständig und die höher siedenden Nichtaromaten mit einem Siedebereich zwischen ca. 105 und 160°C zum überwiegenden Teil als Raffinat über Kopf aus der Extraktivdestillationskolonne abgezogen werden, worauf das Lösungsmittel in einer nachgeschalteten Abtreiberkolonne destillativ von den übrigen Kohlenwasserstoffen des Extraktes abgetrennt wird und diese ganz oder teilweise als Blendingkomponente eingesetzt werden.

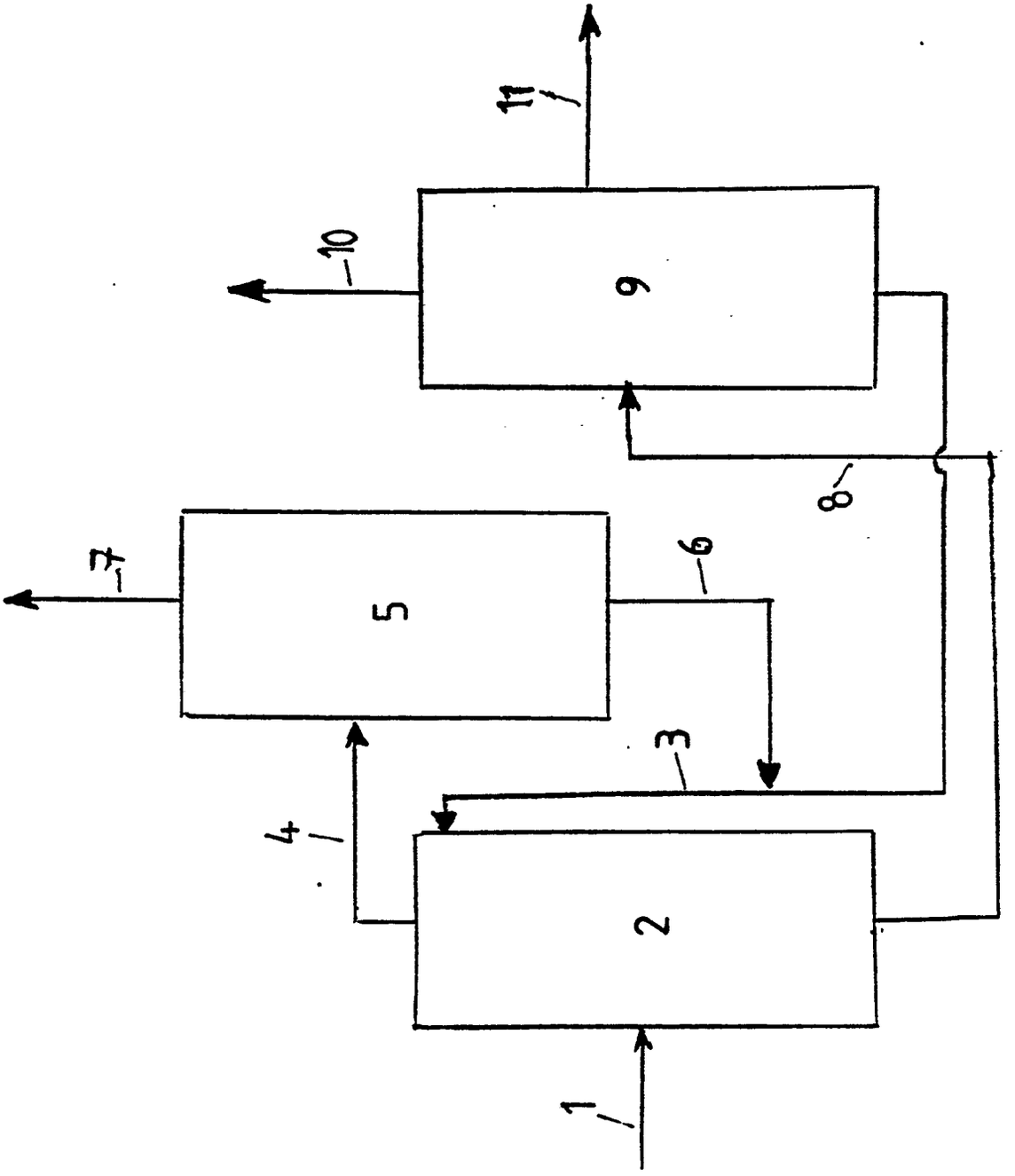
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als selektives Lösungsmittel N-Formylmorpholin verwendet wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktivdestillation mit einem Verhältnis von Einsatzprodukt zu Lösungsmittel von 1 : 2 bis 1 : 3 durchgeführt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erzeugten Aromatenkonzentrate Nichtaromatengehalte von 0,5 bis 5,0 Gew.-% aufweisen.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Abtreiberkolonne als Kopfprodukt Reinbenzol mit einem Nichtaromatengehalt von<1000 ppm abgezogen wird, während die als Bleindingkompoente dienenden Kohlenwasserstoffe als Seitenstrom oder über eine Seitenkolonne aus dem mittleren Teil der Abtreiberkolonne abgezogen werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsbedingungen in der Extraktivdestillationskolonne so eingestellt werden, daß ein Teil des im Einsatzkohlenwasserstoffgemisch enthaltenen Benzols zusammen mit den Nichtaromaten als Raffinat über Kopf aus der Extraktivdestillationskolonne abdestilliert wird, und daß der im Extrakt verbleibende Benzolanteil einen gewünschten, unter 5 Gew.-% liegenden Maximalwert nicht überschreitet.


11
10
9
8
7
5
6
3
4
2
1