



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 418 622 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90116818.7

51 Int. Cl.⁵: **C07C 7/08**

22 Anmeldetag: 01.09.90

30 Priorität: 16.09.89 DE 3930992

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.03.91 Patentblatt 91/13

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **EC ERDÖLCHEMIE GMBH**
Postfach 75 20 02
W-5000 Köln 71(DE)

72 Erfinder: **Jeschke, Manfred**
Pirolweg 6
W-4047 Dormagen 1(DE)

Erfinder: **Krämer, Hans-Joachim, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 33
W-4047 Dormagen 1(DE)

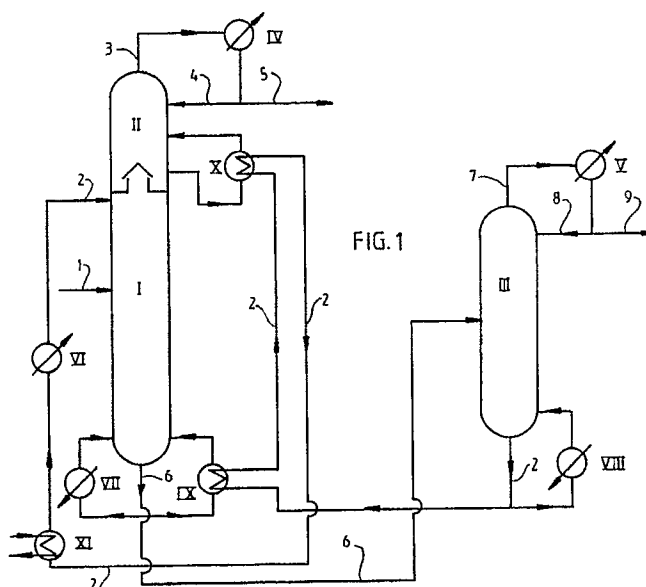
Erfinder: **Michel, Jörg-Uwe**
Ostpreussenallee 10
W-4047 Dormagen 1(DE)

Erfinder: **Vechtel, Hermann**
Oberstrasse 36
W-4047 Dormagen 5(DE)

74 Vertreter: **Zobel, Manfred, Dr. et al**
c/o **BAYER AG Konzernverwaltung RP**
Patente Konzern
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

54 Verfahren zur Abtrennung von Aromaten.

57 Aromaten werden aus Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen durch Extraktivdestillation unter Verwendung eines selektiven Lösungsmittels abgetrennt, wobei das selektive Lösungsmittel mit einer Temperatur in die Extraktivdestillationskolonne eingespeist wird, die gleich der an der Einspeisestelle bis 40 °C unter der an der Einspeisungsstelle in der Kolonne herrschenden Temperatur liegt, und wobei gleichzeitig die Menge des Lösungsmittels um 10 bis 50 % der entsprechend der Selektivität üblichen Standardmenge vermindert wird; die Absenkung der Temperatur und die Verminderung der Menge stehen in direkter Korrelation zueinander.



EP 0 418 622 A2

VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON AROMATEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und gleichzeitigen Reindarstellung von Aromaten aus aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffen. Ausgangsmaterialien sind Gemische von aromatischen und nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen, aus denen die reinen Aromaten wegen der Siedelage und wegen der Bildung von azeotropen Gemischen durch einfache thermische Destillation nicht oder nur unter unangemessen hohem Aufwand getrennt werden können. Als abzutrennende Aromaten seien beispielsweise Benzol, Toluol und die Xylol-Isomeren, sowohl gemeinsam als auch einzeln, genannt. Aufzutrennende Gemische solcher Art fallen beispielsweise in Raffinerien und petrochemische Anlagen an.

Es ist bekannt, daß die Aromaten von den Nichtaromaten durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel abgetrennt werden können (DE-AS 15 68 940).

Als selektive Lösungsmittel für diese Trennaufgabe werden in der Technik beispielsweise angewandt: N-substituierte Morpholine, wie N-Formyl-Morpholin (NFM); N-substituierte Pyrrolidone, wie N-Methyl-Pyrrolidon (NMP); Tetrahydrothiophen-dioxid (Sulfolan); Dimethylformamid (DMF). Für den Fall, das solche selektiven Lösungsmittel beispielsweise mit Wasser oder Methanol mischbar sind, sind solche Gemische auch bereits eingesetzt worden.

Bei einer solchen Extraktivdestillation werden die nicht extrahierten Nichtaromaten gasförmig am Kopf der Extraktivdestillationskolonne abgezogen, während ein Gemisch aus dem selektiven Lösungsmittel und dem Aromaten als Sumpfprodukt entnommen werden. Dieses Sumpfprodukt wird einer nachgeschalteten Kolonne (Stripper) zugeführt, wo durch Destillation der Reinaromat als Kopfprodukt und das regenerierte selektive Lösungsmittel als Sumpfprodukt entnommen werden. Anhand der beigefügten Figur 1 sei ein solches Verfahren beispielhaft erläutert:

Figur 1 zeigt folgende Apparate:

Eine Extraktivdestillationskolonne (I), eine Raffinatkolonne (II), einen Stripper (III), zwei Kondensatoren (IV) und (V), einen Kühler (VI), zwei Sumpfumlauferhitzer (VII) und (VIII) und drei Wärmeaustauscher (IX), (X) und (XI).

Figur 1 zeigt folgende Stoffströme:

Das einzusetzende Gemisch aus Aromaten und Nichtaromaten (1), das einzusetzende (regenerierte) selektive Lösungsmittel (2), das gasförmig entnommene Raffinat (3), den flüssigen Raffinatrückfluß (4), die Raffinatentnahme (5), das mit dem (den) extrahierten Aromaten beladene selektive Lösungsmittel (6), den (die) gasförmigen Aromaten (7), den Rückfluß des (der) Aromaten (8), die Aromatenentnahme (9).

Das Verfahren sei anhand von Figur 1 wie folgt kurz beschrieben:

Das Einsatzgemisch (1) wird mit einer Temperatur dicht unterhalb seines Siedepunktes unter den Betriebsbedingungen von (I) in (I) eingespeist. Das selektive Lösungsmittel (2) wird am Kopf von (I) zugeführt. Es fließt über die Einbauten von (I) nach unten, wobei es die Aromaten aufnimmt. Die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe gelangen gasförmig, beispielsweise durch einen Kaminboden nach (II), wo das als Kopfprodukt zu entnehmende Raffinat von etwa mitgerissenen Lösungsmitteldämpfen befreit wird. (II) kann direkt mit (I) über den in Figur 1 gezeigten Kaminboden verbunden sein oder als völlig separate Kolonne in das Verfahren eingebunden sein. Zur Entfernung des selektiven Lösungsmittels aus dem Raffinat wird ein Teil als Rückfluß (4) auf den Kopf von (II) zurückgeleitet; der Rest wird als weitgehend aromatenfreies Raffinat (5) entnommen. Das flüssige Sumpfprodukt von (I) besteht aus dem selektiven Lösungsmittel und dem (den) darin gelösten Aromaten (6). (6) wird in die Mitte von (III) eingespeist und dort destillativ in Aromat(en) und selektives Lösungsmittel getrennt. Der (die) Aromat(en) (7) wird (werden) in (V) kondensiert, zum Teil als Rückfluß (8) auf den Kopf von (III) gegeben und zum Teil als Reinaromat(en) (9) entnommen. Das regenerierte selektive Lösungsmittel wird am Sumpf von (III) entnommen, zum Teil über den Sumpfumlauf-Erhitzer (VIII) umgepumpt und zum Teil als (2) über die Wärmeaustauscher (IX), (X) und gegebenenfalls (XI) sowie einen Kühler (VI) erneut (I) zugeführt. Auf diese Weise wird die über (VIII) in das Verfahren eingebrachte Heizenergie genutzt, um über (IX) den Energiebedarf von (I) und über (X) den Energiebedarf von (II) zu decken. Zusätzlich kann fühlbare Wärme noch über (XI) an einen externen Verbraucher abgegeben werden. In (VI) wird schließlich die zur Einspeisung in (I) erforderliche Temperatur von (2) eingestellt.

Verfahrensabläufe der geschilderten Art haben sich seit Jahren in großtechnischen Anlagen bewährt. Es bestehen jedoch Wünsche nach weiterer Verbesserung solcher Verfahren: Das Kopfprodukt der Raffinatkolonne (II) ist eine wertvolle Mischkomponente für die Herstellung von Vergaserkraftstoffen. Da künftig weitere Restriktionen bezüglich des Restaromatengehaltes (insbesondere des Benzolgehaltes) im Vergaserkraftstoff zu erwarten sind, ist es notwendig, den restlichen Aromatengehalt im Raffinat so weit wie möglich zu senken. Des weiteren wird an die Reinheit der weiterzuverarbeitenden Aromaten (restlicher Gehalt an

Nichtaromaten) eine immer höhere Forderung gestellt, die weitere Verfahrensverbesserungen fordern. Neben der Entaromatisierung des Raffinats und der damit verbundenen Ausbeuteverbesserung sowie der Herstellung hochreiner Aromaten ist es ein weiteres Ziel, die Trennung der Aromaten von den Nichtaromaten mit möglichst geringem Energieaufwand zu erreichen.

Es hat sich herausgestellt, daß der Gehalt an Aromaten im Raffinat durch die Temperatur und die Menge des in der Extraktivdestillationskolonne eingesetzten Lösungsmittels beeinflußt werden. In der Praxis hat sich eine Aufgabetemperatur für das selektive Lösungsmittel bewährt, die oberhalb der Arbeitstemperatur der Extraktivkolonne an der Einspeisestelle liegt. Bei weiterer Temperaturabsenkung des selektiven Lösungsmittels verringert sich zwar der Aromatengehalt im Raffinat, gleichzeitig löst sich jedoch ein höherer Raffinatanteil im Lösungsmittel, der nur durch eine höhere Verdampfungsrate im Sumpfumlauf der Extraktivdestillationskolonne kompensiert werden kann. Ähnliche Effekte werden durch die Erhöhung der Lösungsmittelmenge bewirkt. In beiden Fällen ist ein deutlich höherer Energieverbrauch und ein Stauen der liquiden Phase in der Kolonne und damit eine instabile Fahrweise der Kolonne festzustellen, die leicht zu einem plötzlichen starken Ansteigen des Nichtaromatengehaltes im Sumpf der Extraktivdestillationskolonne führen können. Eine Verringerung der Menge des selektiven Lösungsmittels führt andererseits zu einer ungenügenden Ausbeute an Aromaten und zu einem Durchschlagen von restlichen Aromaten in das Raffinat.

Es wurde nun ein Verfahren zur Abtrennung von Aromaten aus Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen durch Extraktivdestillation unter Verwendung eines selektiven Lösungsmittels gefunden, daß dadurch gekennzeichnet ist, das das selektive Lösungsmittel mit einer Temperatur in die Extraktivdestillationskolonne eingespeist wird, die gleich der an der Einspeisestelle bis 40 °C unter der an der Einspeisungsstelle in der Kolonne herrschenden Temperatur liegt, und daß gleichzeitig die Menge des Lösungsmittels um 10 bis 50 % der Standardmenge des Lösungsmittels vermindert wird, wobei die Absenkung der Lösungsmitteltemperatur und die Verminderung der Lösungsmittelmenge in direkter Korrelation zueinander stehen.

Da das selektive Lösungsmittel in vielen Fällen auf den obersten Boden der Extraktivdestillationskolonne gegeben wird, handelt es sich bei der Temperatur, die an der Einspeisungsstelle in der Kolonne herrscht, im allgemeinen um die Kondensationstemperatur des Raffinats.

In bevorzugter Weise beträgt die Absenkung der Lösungsmitteltemperatur 5 bis 40 °C und die Verminderung der Lösungsmittelmenge 15 bis 45 % der genannten Standardmenge, wobei beide Werte direkt miteinander korrelieren.

Die Standardmenge an Lösungsmittel, auf die sich die Verminderung bezieht, ist von der jeweiligen Selektivität dieser Lösungsmittel abhängig. Diese Zusammenhänge sind dem Fachmann bekannt. Für die Abtrennung von Benzol kommen beispielsweise beim Einsatz von NMP 5,5 - 7,5 t/t Benzol, vielfach 5,7 - 6,5 t NMP/t Benzol, in Frage.

Für den Fall, daß die Extraktivdestillationskolonne bei vermindertem Druck betrieben wird, kann die maximale Absenkung der Lösungsmitteltemperatur geringer sein als bei Normaldruck.

In bevorzugter Weise werden von den vorgenannten selektiven Lösungsmitteln N-substituierte Morpholine, N-substituierte Pyrrolidone, Tetrahydrothiophen-dioxid, DMF oder ein Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt, in besonders bevorzugter Weise N-Formyl-morpholin oder N-Methyl-pyrrolidon (NMP).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in besonderer Weise auf die gemeinsame Gewinnung von Benzol, Toluol und dem Xylol-Isomeren (BTX-Aromaten), auf die gemeinsame Gewinnung von Benzol und Toluol und auf die Gewinnung von Benzol aus entsprechenden Destillationsschnitten angewandt; in besonders bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren auf die Gewinnung von Benzol aus einem sogenannten Benzolschnitt angewandt. Hierbei wird in besonderer Weise auf den Einsatz von NMP bei der Benzolgewinnung abgestellt.

Bei der Gewinnung von Benzol aus einem Benzolschnitt unter Verwendung von NMP hat sich eine empirische Formel bewährt, in der die Lösungsmittelmenge L in t/h, die Lösungsmitteltemperatur T an der Einspeisungsstelle in °C und die Benzolproduktion E in t/h für eine Benzolproduktion von 5 - 50 t/h, bevorzugt von 10 - 30 t/h, wie folgt verknüpft sind:

$$L = a \cdot T + b \cdot E - c,$$

worin die Faktoren Werte von

a = 1,1 - 2,2,

b = 3,5 - 4,5 und

c = 20 - 40 annehmen.

Die Extraktivdestillation und die Regeneration des Lösungsmittels im Stripper können grundsätzlich unter Normaldruck durchgeführt werden. In bevorzugter Weise werden sie aber unabhängig voneinander unter vermindertem Druck durchgeführt. Bei der Benzolabtrennung wählt man vorteilhafterweise für die Extraktivdestillationskolonne Betriebsdaten im Bereich von 150 - 400 mbar und 35 - 65 °C Kopftemperatur.

In vorteilhafter Weise wird die Absenkung der Temperatur des einzuspeisenden selektiven Lösungsmittels, ausgehend von einer herkömmlichen Fahrweise, in kleinen Schritten abgesenkt, um die stabile Fahrweise der Kolonne beizubehalten. Im gleichen Maße wird die Lösungsmittelmenge verringert.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich folgende Vorteile erzielen:

- 5 1. Der Restaromatengehalt im Raffinat wird deutlich gesenkt. Beispielsweise sank in einer großtechnischen Anlage zur Benzolgewinnung aus einer durch Destillation von Pyrolyse-Benzin erhaltenen Benzolfraktion der Benzolgehalt des Raffinats von 5 auf 2 Vol.-% ab.
2. Der spezifische Energieverbrauch, ausgedrückt durch die Summe der Energieverbräuche der Extraktivdestillationskolonne, der Raffinatkolonne und des Strippers und bezogen auf die Aromatenproduktion, verringerte sich ebenfalls. In dem unter 1. geschilderten Fall ergab sich ein reduzierter spezifischer Dampfverbrauch um 0,1 t Dampf/t Aromat.
- 10 3. Die Fahrweise der Extraktivdestillationskolonne ist ruhiger. Es kann jeder gewünschte Nichtaromatengehalt im Reinaromat eingestellt werden, d.h. die Spezifikationsgrenze des Reinaromaten kann sehr eng angefahren werden.
- 15 4. Durch den geringeren Lösungsmittelumlauf wird eine Entlastung des Strippers und damit eine bessere Ausheizung des Lösungsmittels erreicht.

Beispiele

- 20 In den folgenden Vergleichen wurde in einer großtechnischen Anlage ein vorhydrierter und entschwefelter Benzoldestillationsschnitt eines Pyrolyse-Benzins in einer Extraktivdestillationsapparatur gemäß Figur 1 eingesetzt. Als selektives Lösungsmittel wurde NMP verwendet. Die angestrebte und erreichte Spezifikationsforderung betrug maximal 300 ppm Nichtaromaten in dem über Kopf des Strippers abgezogenen Benzol. Die als Fall A aufgeführten Betriebsdaten entstammen Betriebsversuchen vor der Realisierung des
- 25 erfindungsgemäßen Verfahrens; die als Fall B aufgeführten Daten entsprechen den Änderungen gemäß erfindungsgemäßigem Verfahren. Es wurde jeweils unter zwei verschiedenen Belastungen gearbeitet. Die unten angegebenen, nicht genau gleichen Zahlen entsprechen den betrieblichen Gegebenheiten, unter denen die Experimente durchgeführt werden mußten (abweichender Benzolgehalt, abweichender Kopfdruck
- 30 u.a.).

Fall A		
	Lastfall 1	Lastfall 2
1. Einsatz in die Extraktivdestillationskolonne Benzolgehalt Methylcyclohexangehalt	31 t/h 84 % 0,31 %	25,5 t/h 82 % 0,32 %
2. Betriebsdaten Extraktivdestillationskolonne (I)		
Kopfdruck Lösungsmitteltemperatur Lösungsmittelmenge	190 mbar 51 °C 151 t/h	185 mbar 49 °C 131 t/h
3. Betriebsdaten Raffinatkolonne (II)		
Kopfdruck Rückfluß Raffinatproduktion Benzolgehalt im Raffinat	210 mbar 11 t/h 5,5 t/h 6,6 %	205 mbar 10,5 t/h 4,6 t/h 4,9 %
4. Betriebsdaten Stripper (III)		
Kopfdruck Rückfluß Benzolproduktion Benzolgehalt im Lösungsmittel 5. Dampfzufuhr (5 bar) zu den Kolonnen I, II und III, bezogen auf 1 t produzierten Benzols	470 mbar 11,8 t/h 25,5 t/h 1,3 % 0,85 t	460 mbar 11,0 t/h 20,9 t/h 1,1 % 0,84 t

Fall B		
	Lastfall 1	Lastfall 2
1. Einsatz in die Extraktivdestillationskolonne Benzolgehalt Methylcyclohexangehalt	31 t/h 81 % 0,31 %	26 t/h 82 % 0,30 %
2. Betriebsdaten Extraktivdestillationskolonne (I)		
Kopfdruck Lösungsmitteltemperatur Lösungsmittelmenge	205 mbar 26 °C 102 t/h	190 mbar 20,3 °C 77 t/h
3. Betriebsdaten Raffinatkolonne (II)		
Kopfdruck Rückfluß Raffinatproduktion Benzolgehalt im Raffinat	180 mbar 8,5 t/h 6,0 t/h 1,9 %	170 mbar 8,2 t/h 4,7 t/h 1,7 %
4. Betriebsdaten Stripper (III)		
Kopfdruck Rückfluß Benzolproduktion Benzolgehalt im Lösungsmittel 5. Dampfzufuhr (5 bar) zu den Kolonnen I, II und III, bezogen auf 1 t produzierten Benzols	420 mbar 9,5 t/h 25 t/h 1,0 % 0,71 t	340 mbar 7,9 t/h 21,2 t/h 0,95 % 0,70 t

Im erfindungsgemäßen Fall B wurden die Lösungsmitteltemperatur und die Lösungsmittelmenge bei aufrechterhaltenem Kopfdruck und damit aufrechterhaltener Temperatur in der Extraktivdestillationskolonne abgesenkt. Der Rückfluß auf die Raffinatkolonne konnte in der angegebenen Weise reduziert werden (Dampfeinsparung). Der Benzolgehalt im Raffinat sank beträchtlich ab. Ebenso wurde der Rückfluß auf den Stripper zurückgenommen (Dampfeinsparung). Das regenerierte selektive Lösungsmittel hatte einen geringeren Benzolgehalt. Trotz der geringeren Rückflußmengen ergab sich eine gleichbleibende Benzolspezifikation und eine verbesserte Raffinatreinheit. Insgesamt wurde die Energiezufuhr um die angegebene Menge verringert.

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Aromaten aus Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen durch Extraktivdestillation und der Verwendung eines selektiven Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß das selektive Lösungsmittel mit einer Temperatur in die Extraktivdestillationskolonne eingespeist wird, die gleich der an der Einspeisestelle bis 40 °C unter der an der Einspeisungsstelle in der Kolonne herrschenden Temperatur liegt, und daß gleichzeitig die Menge des Lösungsmittels um 10 bis 50 % der Standardmenge des Lösungsmittels vermindert wird, wobei die Absenkung der Lösungsmitteltemperatur und die Verminderung der Lösungsmittelmenge in direkter Korrelation zueinander stehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkung der Lösungsmitteltemperatur 5 bis 40 °C und die Verminderung der Lösungsmittelmenge 15 bis 45 % betragen und beide Werte direkt miteinander korrelieren.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als selektives Lösungsmittel N-substituierte Morpholine, N-substituierte Pyrrolidone, Tetrahydrothiophen-dioxid, Dimethylformamid oder ein Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abtrennung von Aromaten die gemeinsame Abtrennung von Benzol, Toluol und den Xylol-Isomeren (BTX-Aromaten), die gemeinsame Abtrennung von Benzol und Toluol oder die Abtrennung von Benzol aus geeigneten Destillationsschnitten vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Aromatenabtrennung die Gewinnung von Benzol aus einem Benzol-Destillationsschnitt vorgenommen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Abtrennung von Benzol mit N-Methylpyrrolidon als selektives Lösungsmittel gearbeitet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittelmenge L in t/h, die Lösungsmitteltemperatur T am Eingang in die Extraktivdestillationskolonne in °C und die Benzolproduktion E in t/h für eine Benzolproduktion von 5 - 50 t/h, bevorzugt von 10 - 30 t/h, in folgender Weise verknüpft ist:

$$L = a \cdot T + b \cdot E - c,$$
 worin die Faktoren Werte von
 - a = 1,1 - 1,2,
 - b = 3,5 - 4,5 und
 - c = 20 - 40 annehmen.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktivdestillationskolonne mit einem Kopfdruck von 150 bis 400 mbar und einer Kopftemperatur von 35 bis 65 °C betrieben wird.

45

50

55

