
EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2001

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | | |
|---|----------------------------------|-------------------|
| * | Schreiben des Mandanten | 2001/A(C)/d/1-7 |
| * | Dokument DI (Stand der Technik) | 2001/A(C)/d/8-10 |
| * | Dokument DII (Stand der Technik) | 2001/A(C)/d/11-12 |

SCHREIBEN DES MANDANTEN

PetroFuel

Von: F&E, Abteilung Rohölraffination

An: Patentabteilung

Betrifft: Einreichung einer europäischen Patentanmeldung

Wie Sie vielleicht dem "Intranet" entnommen haben, hat PetroFuel die Rechte für die Exploration und Ausbeutung eines Teils des "Palunka"-Ölfelds erworben. Die Exploration ist erfolgreich verlaufen, und die Ausbeutung dieses Felds wird in Kürze beginnen. Das in diesem Feld produzierte Rohöl soll in der nahegelegenen Raffinerie verarbeitet werden, die so umgestaltet wird, daß sie in der Lage ist, dieses Rohöl aufzubereiten. "Palunka"-Rohöl hat einen hohen Schwefelgehalt. Die Raffination dieses Rohöls muß daher einen Entschwefelungsvorgang umfassen.

Die Entschwefelung von Erdölprodukten ist ein wohlbekanntes Verfahren, und es sind viele Verfahren vorgeschlagen worden, um diese Aufgabe zu lösen. Wir haben in unserer Abteilung verschiedene Techniken in Erwägung gezogen und sind zu dem Schluß gelangt, daß ein früher in einigen PetroFuel-Raffinerien angewandtes Verfahren modernisiert werden könnte. Es wurde auch eine neue Aufbereitungslösung entwickelt, die sich bei unserem Entschwefelungsverfahren als wirksam erwiesen hat. Die Verbesserungen scheinen so umfassend zu sein, daß sie patentiert werden sollten.

Beigelegt finden Sie Hintergrundinformationen, eine Beschreibung der Erfindung und einige ältere Patente, die diesen Gegenstand betreffen.

Bitte bearbeiten Sie diese Anmeldung sehr zügig; die anderen Betreiber des "Palunka"-Ölfelds stehen vor derselben Aufgabe und könnten durchaus versuchen, ähnliche Anmeldungen einzureichen. Zur Beschleunigung der Abfassung der Anmeldung haben wir die Anlagen derart formuliert, wie Ihre Abteilung die Patentanmeldungen normalerweise einreicht.

Beschreibung des Verfahrens, das zum Patent angemeldet werden soll

Hintergrund der Erfindung

Rohöl enthält oft erhebliche Mengen an Schwefelverbindungen. Diese Schwefelverbindungen gehen bei einem Standardraffinationsverfahren typischerweise in die Erdölprodukte ein. Das Vorhandensein von Schwefelverbindungen in Kraftfahrzeug- oder Flugzeugtreibstoffen gilt mehr und mehr als Umweltbelastung; Regierungen auf der ganzen Welt schreiben gesetzlich eine Senkung des höchstzulässigen Schwefelgehalts vor. Auch Erdölprodukte, die für die petrochemische Industrie bestimmt sind, dürfen häufig nur geringe Mengen an Schwefel enthalten.

Die fraktionierte Destillation von Rohöl ist ein wesentlicher Anfangsschritt bei Raffinationsprozessen. Die Destillation des Rohöls führt zu einer Reihe von Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen, die charakteristische Siedebereiche aufweisen. In den Fraktionen, die unterhalb von 200 °C siedend, liegt der größte Teil der Schwefelverunreinigungen in Form von Mercaptanen vor (R-SH, auch bekannt als Thiole), häufig als C₂- bis C₆-Mercaptane (d. h. Mercaptane, die zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatome enthalten). Die vorliegende Erfindung betrifft eine Aufbereitungslösung, mit der sich Mercaptane aus Kohlenwasserstoffdestillaten entfernen lassen, die unterhalb von 200 °C siedend. Die Lösung eignet sich nicht für Fraktionen, die oberhalb von 200 °C siedend, weil sich die Mercaptane in den höher siedenden Fraktionen mit dieser Aufbereitungslösung nicht wirtschaftlich entfernen lassen.

Die übliche Methode zur Entfernung von Mercaptanen aus Kohlenwasserstoffen besteht in der Durchführung eines Extraktionsprozesses, bei dem der Kohlenwasserstoff mit einer wässrigen alkalischen Lösung in Kontakt gebracht wird. Die Mercaptane werden in der wässrigen alkalischen Lösung leicht als Mercaptide gelöst (z. B. R-SNa, wenn die Base NaOH ist) und so aus dem Kohlenwasserstoffstrom extrahiert. Die mercaptidhaltige alkalische Lösung wird dann einem als Regeneration bezeichneten Verfahren unterworfen, das aus dem Oxidieren der Mercaptide zu wasserunlöslichen Disulfid-Ölen (R-S-S-R) und dem Abscheiden der Disulfide aus der wässrigen Lösung durch Dekantierung in einer Phasentrennungszone besteht. Die wässrige Lösung wird dann in die Extraktionszone zurückgeführt.

Wie effizient die Entschwefelung ist, hängt davon ab, welche Mercaptane vorhanden sind. C₂- und C₃-Mercaptane werden in einer wäßrigen alkalischen Lösung viel leichter extrahiert als C₄ bis C₆-Mercaptane. Enthält der aufzubereitende Kohlenwasserstoff erhebliche Mengen an C₄- bis C₆-Mercaptanen, so kann der Schwefelgehalt mit der Standardmethode der Mercaptan-entfernung wohl nicht auf die heute vorgeschriebenen Grenzwerte gesenkt werden.

Ziel der Erfindung

Ein Ziel der Erfindung besteht darin, eine Aufbereitungslösung bereitzustellen, die Mercaptane sehr wirkungsvoll aus unterhalb von 200 °C siedenden Kohlenwasserstofffraktionen entfernt.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur wirkungsvollen Extraktion von Mercaptanverbindungen aus einer unterhalb von 200 °C siedenden Kohlenwasserstofffraktion. Das Verfahren ist besonders nützlich, wenn die aufzubereitende Kohlenwasserstofffraktion einen hohen Anteil von C₄- bis C₆-Mercaptanen enthält.

Beschreibung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft demnach eine Aufbereitungslösung für Kohlenwasserstoffe, umfassend eine wäßrige alkalische Lösung aus Natrium- oder Kaliumhydroxid, die einen Alkohol oder eine Carbonsäure als Cosolvens enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des Hydroxids zum Cosolvens 5:1 bis 1:2 beträgt.

Die Erfindung stellt außerdem ein Verfahren zur Entfernung von Mercaptanen aus unterhalb von 200 °C siedenden Kohlenwasserstoff-Zuströmen bereit, das folgende Schritte umfaßt:

- a) Inkontaktbringen eines Kohlenwasserstoff-Zustroms mit der obengenannten Aufbereitungslösung in einer ersten Extraktionszone und dadurch Entstehen eines Produkt-Kohlenwasserstoffstroms und einer mercaptidreichen wäßrigen Lösung,
- b) Einleiten von mercaptidreicher wäßriger Lösung und Luft in eine Oxidationszone, wo die Mercaptide zu Disulfiden umgewandelt werden, und Entstehen eines Oxidationsabstroms, der ölige Disulfide und eine wäßrige Lösung umfaßt,

-
- c) Entfernen der Disulfide aus dem Abstrom der Oxidationszone in einer Phasentrennungszone, wobei eine regenerierte schwefelarme wäßrige alkalische Lösung entsteht, die in die erste Extraktionszone von Schritt a) zurückgeführt wird.

Die Aufbereitungslösung muß entweder Natrium- oder Kaliumhydroxid enthalten, weil nur alkalische Lösungen auf der Grundlage dieser Verbindungen in der beschriebenen Weise regeneriert werden können. Natriumhydroxid kann in Konzentrationen von 1 bis 50 Gew.-% verwendet werden, wobei der bevorzugte Konzentrationsbereich von 5 bis etwa 25 Gew.-% reicht. Das Cosolvens, das die Löslichkeit der Mercaptane in der Lösung erhöhen soll, kann ein beliebiger Alkohol oder eine beliebige Carbonsäure sein. Wichtig ist, daß das Cosolvens und das Hydroxid in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 2:1 verwendet werden, da sonst keine Erhöhung der Löslichkeit zu beobachten ist. Handelt es sich bei dem Cosolvens um eine Carbonsäure, so ist außerdem das Verhältnis von Hydroxid zu Cosolvens so zu wählen, daß der pH-Wert der Lösung größer ist als 7. Ein aliphatischer Alkohol, der vorzugsweise aus Methanol oder Ethanol ausgewählt wird, ist das wirkungsvollste Cosolvens. Ebenfalls erfolgreich eingesetzt wurden aromatische Alkohole wie Phenol oder Cresol. Die Aufbereitungslösung kann als Konzentrat im richtigen Gewichtsverhältnis von Alkaliverbindung zu Cosolvens hergestellt und zur Verwendung vor Ort verdünnt werden.

Das vorliegende Verfahren zur Mercaptanextraktion dürfte wirtschaftlich besonders interessant sein für Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen, die im Bereich von 80 °C bis 130 °C siedend. Solche Fraktionen enthalten oft über 50 % des Schwefels in Form von C₄- bis C₆-Mercaptanen. Diese Fraktionen ließen sich nicht ohne weiteres mit dem standardmäßigen Verfahren zur Mercaptanextraktion aufbereiten. Die Verwendung des Alkohols bzw. der Carbonsäure sorgt dafür, daß die C₄- bis C₆-Mercaptane wirksam extrahiert werden.

Erste Tests mit dem vorliegenden Verfahren haben ergeben, daß Zuströme aus Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen, die erhebliche Konzentrationen von olefinischen Kohlenwasserstoffen enthalten, Probleme bereiten, wenn sie dem vorliegenden Verfahren unterzogen werden. Ein Grund dafür ist, daß olefinische Kohlenwasserstoffe teilweise in der wäßrigen alkalischen Lösung löslich sind. Wird also ein hochgradig olefinischer Zustrom mit der wäßrigen Lösung aufbereitet, so beginnt ein erheblicher Teil der olefinischen Kohlenwasserstoffe in die wäßrige Lösung überzugehen. Dies allein führt schon zu einem gewissen Verlust des aufzubereitenden Kohlenwasserstoffs. Noch gravierender ist jedoch, daß beim Eintritt dieser olefinischen Kohlenwasserstoffe in die Mercaptid-oxidationszone eine starke Polymerisation einsetzt. Diese Polymerisation ist unerwünscht, weil sie einen Verlust der wertvollen olefinischen Kohlenwasserstoffe zur Folge hat und weil sich Polymere oder polymerische Ablagerungen bilden, welche die in dem Verfahren eingesetzte Apparatur verstopfen und das gesamte Aufbereitungsverfahren auch anderweitig beeinträchtigen oder in seiner Wirkung vermindern können.

In einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens werden die Probleme hinsichtlich der Lösung von olefinischen Kohlenwasserstoffen durch einen Verfahrensschritt überwunden, bei dem die olefinischen Kohlenwasserstoffe vor der Oxidation aus der alkalischen Lösung extrahiert werden. Dieser Verfahrensschritt umfaßt das Entfernen der olefinischen Kohlenwasserstoffe aus der mercaptidreichen wäßrigen Lösung mit einem gesättigten (d. h. olefinfreien) Kohlenwasserstoffzustrom in einer zweiten Extraktionszone und damit das Entstehen einer aufbereiteten mercaptidreichen wäßrigen Lösung.

Bei diesem Extraktionsschritt wird die mercaptidreiche alkalische Lösung mit einem gesättigten Kohlenwasserstoffstrom in Kontakt gebracht, und zwar unter Bedingungen, die bewirken, daß ein erheblicher Prozentsatz der olefinischen Kohlenwasserstoffe in den bei diesem Extraktionsschritt eingesetzten gesättigten Kohlenwasserstoffstrom übergeht. Die Konzentration olefinischer Kohlenwasserstoffe in dem der Extraktion unterzogenen Strom mercaptidreicher alkalischer Lösung kann so auf ein Niveau gesenkt werden, das ein Einleiten der mercaptidreichen alkalischen Lösung in die Oxidationszone zuläßt. Überraschend hat sich herausgestellt, daß diese zweite Extraktion nicht nur olefinische Kohlenwasserstoffe entfernt, sondern auch noch eine prozentual höhere Entschwefelung bewirkt.

Im folgenden wird der Ablauf eines bevorzugten Mercaptanextraktionsverfahrens beschrieben.

Der Zustrom wird in eine erste Extraktionszone geleitet. Der Kohlenwasserstoffstrom fließt in der Regel aufwärts, entgegen einem abwärtsgerichteten Strom der wäßrigen alkalischen Lösung. Beim Passieren der Extraktionskolonne werden die ursprünglich im Zustrom enthaltenen Mercaptane in Mercaptide umgewandelt und gehen in die abwärts gerichtete alkalische Lösung über, was zur Folge hat, daß die Mercaptane entfernt werden und ein aufbereiteter Kohlenwasserstoffstrom entsteht, der aus dem Verfahren abgezogen wird.

Die mercaptidreiche alkalische Lösung wird mit einem gesättigten Kohlenwasserstoffstrom in einer zweiten Extraktionszone vergemischt. Bevorzugt wird ein Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, die in einem ähnlichen Bereich siedend wie der Zustrom, weil der gesättigte Kohlenwasserstoffstrom (nach seiner Verwendung in der zweiten Extraktion) dann mit frischem Zustrom gemischt werden kann. Dieser gesättigte Kohlenwasserstoffstrom kann ohne weiteres aus Hydrocrackern bezogen werden, die Bestandteil der meisten modernen Raffinerien sind.

Ein Absetzbehälter, der als Phasentrennungszone fungiert, wird dann verwendet, um die weniger dichte Kohlenwasserstoffphase von der dichteren wäßrigen alkalischen Lösung zu trennen. Dieser zweite Extraktionsprozeß ergibt eine aufbereitete mercaptidreiche wäßrige alkalische Lösung. Die aufbereitete mercaptidreiche wäßrige alkalische Lösung wird dann in einen Luftoxidationsreaktor geleitet, in dem die Mercaptide zu Disulfiden oxidiert werden. Der Abstrom des Oxidationsreaktors, der eine Beimischung etwaiger Restluft, die wäßrige alkalische Lösung und die Disulfidverbindungen enthält, wird in einen Dreiphasenseparator geleitet. Die verbliebenen gasförmigen Verbindungen werden am oberen Ende des Separators abgezogen. Die durch Oxidation entstandenen Disulfide sind relativ unlöslich in der wäßrigen alkalischen Lösung und können somit durch Dekantieren getrennt und aus dem Prozeß ausgeleitet werden. Übrig bleibt eine das Cosolvens enthaltende wäßrige alkalische Lösung, die aus dem Separator ausgeleitet und in die erste Extraktionszone zurückgeführt wird.

Die Temperatur in der ersten Extraktionszone liegt normalerweise im Bereich von 10 bis 120 °C und beträgt vorzugsweise von 25 bis 50 °C. Der angelegte Druck reicht aus, um zu gewährleisten, daß der Zustrom flüssig ist. In welchem Verhältnis das Volumen der alkalischen Lösung zum Volumen des Zustroms stehen muß, hängt vom Mercaptangehalt des Zustroms ab. Normalerweise beträgt dieses Verhältnis zwischen 0,01:1 und 1:1, wobei auch andere Verhältnisse sinnvoll sein können. Optimale Extraktion wird erzielt bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,5 bis 3 m/s. Die zweite Extraktionszone und die Oxidationszone werden in der Regel bei derselben Temperatur, demselben Druck und derselben Fließgeschwindigkeit betrieben wie die erste Extraktionszone. Die Oxidationszone kann ein Festbett mit einem Gemisch aus Aluminiumoxid- und Oxidationskatalysatorteilchen enthalten (wie z. B. Kupferphthalocyanin auf Aktivkohle). Das Bett fördert die Durchmischung, und der Katalysator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Phasentrennungszonen können auf jede beliebige geeignete Weise gestaltet sein. Die Phasentrennungszonen sind so dimensioniert, daß die dichtere alkalische Lösung durch die Schwerkraft vom aufbereiteten Kohlenwasserstoff getrennt werden kann.

Beispiel 1

Eine Kohlenwasserstoffdestillatfraktion, die im Bereich von 80 °C bis 130 °C siedet und 10 % Olefine und 1000 ppm Gesamtschwefel in Form von Mercaptanen enthält (von denen 50 % in Form von C₄- bis C₆-Mercaptanen vorliegen), wurde im Labormaßstab erfindungsgemäß aufbereitet.

Die verwendete alkalische Lösung bestand aus 15 Gew.-% Natriumhydroxid, 10 Gew.-% des Cosolvens (soweit vorhanden) und Wasser. Alle Verfahrensschritte fanden bei 40 °C und atmosphärischem Druck statt. Kein Katalysator wurde in der Oxidationszone verwendet.

Es wurden mehrere Läufe mit verschiedenen Cosolventien durchgeführt. Bei zwei Läufen wurde auf die zweite Zone (zur Extraktion olefinischer Kohlenwasserstoffe) verzichtet. Der Zustrom wurde mit konstanter Fließgeschwindigkeit durch die Apparatur geleitet. Die alkalische Lösung wurde zurückgeführt und gebrauchter gesättigter Kohlenwasserstoff aus dem zweiten Extraktionsschritt wurde dem Zustrom beigemischt. Dieser kontinuierliche Prozeß wurde zwei Stunden lang im Gleichgewicht betrieben, dann wurde der Schwefelgehalt einer Probe des aufbereiteten Kohlenwasserstoffs gemessen. Nach einer weiteren Stunde wurde der Lauf gestoppt, die Apparatur wurde abgebaut und gereinigt, und es wurde ermittelt, ob in der Oxidationszone Polymere vorhanden waren oder nicht.

Lauf	Cosolvens	Endgültiger Schwefelgehalt	Polymere vorhanden
1	Keines	460 ppm	Nein
2	Methanol	45 ppm	Nein
3	Ethanol	40 ppm	Nein
4	Phenol	55 ppm	Nein
5	Cresol	60 ppm	Nein
6	Butansäure	100 ppm	Nein
7*	Ethanol	200 ppm	Ja
8*	Butansäure	150 ppm	Ja

*Bei den Läufen 7 und 8 wurden die olefinischen Kohlenwasserstoffe nicht extrahiert.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Verwendung einer wäßrigen alkalischen Lösung, die Carbonsäure als Cosolvens enthält, in der ersten Extraktionszone die Schwefelverbindungen sehr wirksam extrahiert werden. Diese Lösung läßt sich auch ohne weiteres von den Kohlenwasserstoffströmen trennen.

- 5 Die wäßrige alkalische Lösung extrahiert die Schwefelverbindungen in Form von Mercaptiden. Diese Mercaptide werden durch die Oxidation in Schritt b) in Disulfide umgewandelt. Dieser Schritt kann auf einem Festbett mit einem Gemisch aus Aluminiumoxid und Kupferphthalocyanin auf Aktivkohle katalytisch durchgeführt werden, was im Stand der Technik bekannt ist.
- 10 Die entstehenden Disulfide sind wasserunlösliche Öle und können folglich durch Dekantieren von der wäßrigen Lösung getrennt werden. Die restliche wäßrige alkalische Lösung kann dann an die erste Extraktionszone zurückgeführt werden.

- In der eingesetzten Aufbereitungslösung kann jede beliebige Alkaliverbindung verwendet werden,
- 15 die in der Lage ist, unter praktischen Betriebsbedingungen Mercaptane aus dem Zustrom zu extrahieren, und die in der beschriebenen Art und Weise regeneriert werden kann. Ein bevorzugtes alkalisches Reagens umfaßt eine wäßrige Lösung eines Alkalimetallhydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Natriumhydroxid kann in Konzentrationen von 1 bis 50 Gew.-% verwendet werden, wobei ein bevorzugter Konzentrationsbereich von 5 bis etwa 25 Gew.-% reicht.
- 20 Das eingesetzte Cosolvens kann eine beliebige Carbonsäure sein. Diese Carbonsäure kann in jeder beliebigen Menge eingesetzt werden, solange der pH-Wert der Aufbereitungslösung nicht auf 7 oder weniger sinkt. Eine bevorzugte Carbonsäure ist Butansäure.

Beispiel

- 25 Eine Kohlenwasserstoffdestillatfraktion, die im Bereich von 80 °C bis 130 °C siedet (z. B. Benzin) und 400 ppm Gesamtschwefel in Form von Mercaptanen enthält, wurde erfindungsgemäß aufbereitet. Die verwendete alkalische Lösung bestand aus 15 Gew.-% Natriumhydroxid, 10 Gew.-% Butansäure und Wasser. Der Zustrom wurde in einer einzigen Extraktionszone extrahiert. Alle
- 30 Verfahrensschritte fanden bei 40 °C und atmosphärischem Druck statt.

- Der Zustrom wurde mit konstanter Fließgeschwindigkeit durch die Apparatur geleitet. Die alkalische Lösung wurde wieder zurückgeführt. Die gesamte Apparatur wurde zwei Stunden lang im Gleichgewicht betrieben, dann wurde der Schwefelgehalt des aufbereiteten Benzins gemessen.
- 35 Es wurde festgestellt, daß der Schwefelgehalt um etwa 85 Gew.-% reduziert wurde.

DOKUMENT DI (Stand der Technik)

Benzin ist ein sehr wichtiger Treibstoff. Benzin kann als ein Gemisch gesättigter, olefinischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachtet werden. Der Siedebereich von Benzin liegt für gewöhnlich bei 80 °C bis 130 °C. Eine bedeutende Quelle der Benzingewinnung ist die fraktionierte Destillation von Rohöl zu Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen. Eine erhebliche

- 5 Verunreinigung in dem aus dieser Quelle gewonnenen Benzin ist Schwefel, der in der Regel in Konzentrationen oberhalb von 100 ppm in Form von C₂-C₆-Mercaptanen vorliegt.

Die vorliegende Erfindung setzt sich mit diesem Problem auseinander und stellt ein Verfahren zur Entschwefelung des Benzins bereit, ohne die Qualität des Benzins zu verschlechtern. Die vorliegende
10 Erfindung stellt ein die folgenden Schritte umfassendes kontinuierliches Verfahren zur Entfernung von Mercaptanen aus einem Benzinstrom bereit, der mindestens 100 Gew.-ppm Mercaptane enthält:

- a) Inkontaktbringen des Kohlenwasserstoff-Zustroms mit einer wäßrigen alkalischen Lösung, die eine Carbonsäure als Cosolvens enthält, in einer ersten Extraktionszone und dadurch Entstehen
15 eines schwefelarmen Kohlenwasserstoffstroms und einer mercaptidreichen wäßrigen Lösung,
- b) Einleiten von mercaptidreicher wäßriger Lösung aus Schritt a) und von Luft in eine Oxidationszone, wo die Mercaptide zu Disulfiden umgewandelt werden, und Entstehen eines Oxidationsabstroms, der Disulfide und eine wäßrige Lösung umfaßt,
20
- c) Entfernen der Disulfide aus dem Abstrom der Oxidationszone in einer Phasentrennungszone, wobei eine regenerierte schwefelarme wäßrige alkalische Lösung entsteht, die in die erste Extraktionszone von Schritt a zurückgeführt wird.
- 25 Der Prozeß kann einen weiteren Schritt a') miteinschließen, umfassend das Inkontaktbringen des schwefelarmen Kohlenwasserstoffstroms aus Schritt a) mit frischer wäßriger alkalischer Lösung in einer zweiten Extraktionszone, und dadurch Entstehung eines Kohlenwasserstoffstroms mit noch niedrigerem Schwefelgehalt.

Ansprüche

Anspruch 1

Kontinuierliches Verfahren zur Entfernung von Mercaptanen aus einem Benzinstrom mit mindestens 100 Gew.-ppm Mercaptanen, das folgende Schritte umfaßt:

- a) Inkontaktbringen des Zustroms mit einer wäßrigen alkalischen Lösung, die eine Carbonsäure als Cosolvens enthält, in einer ersten Extraktionszone und dadurch Entstehen eines Produkt-Kohlenwasserstoffstroms und einer mercaptidreichen wäßrigen Lösung,
- b) Einleiten von aufbereiteter mercaptidreicher wäßriger Lösung und Luft in eine Oxidationszone, wo die Mercaptide zu Disulfiden umgewandelt werden, und Entstehen eines Oxidationsabstroms, der Disulfide und eine wäßrige Lösung umfaßt,
- c) Entfernen der Disulfide aus dem Abstrom der Oxidationszone in einer Phasentrennungszone, wobei eine regenerierte schwefelarme wäßrige alkalische Lösung entsteht, die in die erste Extraktionszone von Schritt a) zurückgeführt wird

DOKUMENT DII (Stand der Technik)

Die vorliegende Erfindung betrifft die Abscheidung von Pyridinen aus Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen, die aus Öl gewonnen werden, und eine Aufbereitungslösung, die diese Abscheidung bewirken kann. Bei der fraktionierten Destillation von Rohöl entstehen mehrere Kohlenwasserstoffdestillatfraktionen, die nach ihren Siedebereichen unterteilt sind. Es wurde festgestellt, daß die
5 im Bereich von 200 °C bis 250 °C siedenden Fraktionen oft erhebliche Mengen an wertvollen Pyridinen enthalten. Deshalb wurde nach einem Verfahren zur Extraktion dieser Pyridine gesucht.

Die Erfinder haben festgestellt, daß die Pyridine aus der Kohlenwasserstoffdestillatsfraktion extrahiert werden können, indem man die Fraktion in einer Gegenstrom-Extraktionskolonne mit einer
10 wäßrigen alkalischen Aufbereitungslösung in Kontakt bringt, die 1-50 Gew.-% eines Alkalimetallhydroxids und einen Alkohol enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Alkalimetallhydroxid zu Alkohol 5:1 bis 1:2 beträgt. Der Alkohol ist vorzugsweise ein aromatischer Alkohol, und wiederum vorzugsweise Phenol oder Cresol. Als Alkalimetallhydroxid wird vorzugsweise Natriumhydroxid verwendet, weil es kostengünstig ist. Die Pyridine werden dann gereinigt und aufgefangen, indem
15 man zuerst die entstandene, mit Pyridinen beladene wäßrige Lösung destilliert, dann die entstandenen Dämpfe mit verdünnter Schwefelsäure wäscht und schließlich die Schwefelsäure neutralisiert.

Destillationsfraktionen mit erheblichen Anteilen an olefinischen Kohlenwasserstoffen, die in einem ähnlichen Temperaturbereich sieden wie die zu extrahierenden Pyridine sind mit der oben
20 beschriebenen Methode schwer aufzubereiten. Die olefinischen Kohlenwasserstoffe werden in die wäßrige alkalische Lösung extrahiert und verunreinigen die Pyridine während der Destillation. Die in die wäßrige alkalische Lösung extrahierten olefinischen Kohlenwasserstoffe können aus der Lösung entfernt werden, indem man die Lösung in einem weiteren Gegenstromextraktor mit einem Strom gesättigter Kohlenwasserstoffe in Kontakt bringt.

25

Die Aufbereitungslösung wird als Konzentrat mit einer minimalen Menge an Wasser hergestellt, indem man das Alkalimetallhydroxid und die Alkohole im erforderlichen Gewichtsverhältnis mischt. Die Lösung wird dann vor Ort in der erforderlichen Konzentration hergestellt.

Ansprüche

Anspruch 1

Wäßrige alkalische Aufbereitungslösung, die 1-50 Gew.-% eines Alkalimetallhydroxids umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung auch einen Alkohol enthält und daß das Gewichtsverhältnis von Alkalimetallhydroxid zu Alkohol 5:1 bis 1:2 beträgt.

Anspruch 2

Konzentrat zur Herstellung der Aufbereitungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Alkalimetallhydroxid und einen Alkohol in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:2 enthält, die in einer minimalen Menge Wasser gelöst sind.

Anspruch 3

Verfahren zur Extraktion von Pyridinen aus im Bereich von 200 °C bis 250 °C siedenden Öldestillatfraktionen, umfassend das Inkontaktbringen der Öldestillatfraktion mit einer Aufbereitungslösung gemäß Anspruch 1 in einer Gegenstrom-Extraktionskolonne und das Destillieren der Pyridine aus der entstandenen wäßrigen Lösung.

Anspruch 4

Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei der wäßrige Strom vor der Destillation mit einem Strom gesättigter Kohlenwasserstoffe in Kontakt gebracht wird.