



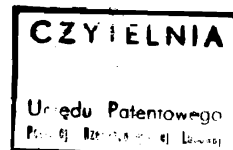
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.01.77 (P. 195695)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 05.06.1982



Int. Cl.² C07C 3/52

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: UOP Inc., Des Plaines (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób alkilowania benzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania benzenu z użyciem katalizatora promotowanego halogenkiem boru, w którym do usuwania kompleksów boranowych ze strumienia benzenu stosuje się stały adsorbent, taki jak tlenek glinu.

Stosowanie stałych adsorbentów, jak tlenek glinu, do suszenia i obróbki różnych strumieni ciekłych i gazowych węglowodorów ma utrwaloną pozycję w przemyśle naftowym i petrochemicznym. Adsorbenty typowo stosuje się do wybiórczego usuwania niepożądanych związków, w takim celu jak przygotowanie strumienia zasilającego lub usunięcie produktów ubocznych.

W licznych przypadkach, poddawany przerobowi strumień winien być wolny od zanieczyszczenia wodą powstającą w procesie. Tak więc częścią standardowej obróbki w wielu instalacjach jest suszenie adsorbentu przed jego użyciem i powtarzanie tej operacji, jeżeli regeneracja jest możliwa. Adsorbent jest typowo zawarty w większej liczbie złóż, które stosuje się przemiennie, dla utrzymania stałej zdolności obróbczej. Sekwencja operacji obejmuje więc okresowe wyłączanie z ruchu poszczególnych członów instalacji i wymianę lub suszenie zawartego w nich adsorbentu. Proces suszenia prowadzi się za pomocą strumieni par, specjalnie wytwarzanych dla tej operacji.

Opracowano liczne sposoby, stosujące wewnętrznie wytwarzane strumienie, jak część strumienia produktu, do desorpcji materiału z adsorbentu.

2

Przykładowo, w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3063934 przedstawiono sposób, w którym benzen, olefiny i siarkę usuwa się ze strumienia zasilającego proces izomeryzacji za pomocą sit molekularnych, a częścią produktu izomeryzacji desorbuje te zanieczyszczenia z sit, uzyskując ich regenerację.

Nieco podobny sposób, zastosowany w operacji reformingu, jest przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3063933. Wyżej podane sposoby odróżniają się od stanowiącego przedmiot wynalazku tym, że są to procesy regeneracji, w których zanieczyszczenie jest desorbowane, natomiast w sposobie według wynalazku materiał jest wypierany z adsorbentu za pomocą przegrzanej pary, a zawarta w tym strumieniu energia jest odzyskiwana przez wprowadzanie go w postaci strumienia oparów do kolumny destylacyjnej.

Sposób alkilowania benzenu według wynalazku, w którym benzen wprowadza się do kolumny suszącej, z utworzeniem strumienia zasilającego suchego benzenu, strumień zasilający suchego benzenu poddaje się reakcji z olefiną w strefie alkilowania, zawierającej katalizator promotowany halogenkiem boru, a ze strefy alkilowania odprowadza się wyciek zawierający benzen, jedno- i wieloalkilomatyczne węglowodory i wodziany tlenku boru i wprowadza go do strefy frakcjonowania, tworzy się lotny kompleks zawierającego wodzian tlenku boru przez mieszanie wodzianów tlenku boru z ha-

logenkiem boru w strefie frakcjonowania, a kompleks odprowadza się ze strefy frakcjonowania w postaci roztworu w strumieniu destylatu, zawierającym benzen, strumień destylatu przeprowadza się przez złożę okresowe wymienionego adsorbentu, które usuwa kompleks zawierający tlenki boru ze strumienia destylatu polega na tym, że adsorbent suszy się strumieniem pary, wytwarzanej przez odparowanie i przegrzanie cieczy odprowadzanej od dołu kolumny suszącej benzen i strumień pary wychodzący ze stałego adsorbentu zwraca się do kolumny suszącej benzen, z wykorzystaniem go jako pary odpędzającej wodę ze strumienia benzenu przesyłanego do reakcji alkilowania.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniiony na rysunku, który rzedstawia instalację procesu alkilowania benzenu do etylobenzenu.

Zasilający strumień benzenu wchodzi do zintegrowanego układu przewodem 1, a stąd do zbiornika przelewowego 2 kolumny suszącej benzen 5. Powstające w kolumnie pary uchodzą z niej przewodem 6, przechodzą przez nie pokazane urządzenia skraplające i dochodzą do zbiornika przelewowego. Wodę zdekantowuje się ze zbiornika przelewowego przewodem 3, a strumień benzenu nasyconego wodą wchodzi do kolumny suszącej benzen przewodem 4. Suchy benzen jest odprowadzany u dołu kolumny przewodem 7. Pierwsza porcja tego materiału jest przewodem 8 skierowywana do urządzenia odparowującego 9. Daje to wytworzenie strumienia pary, który normalnie w całości przechodzi przewodem 10 do dołu kolumny suszącej benzen.

W sposobie według wynalazku, część strumienia pary powstającej w urządzeniu odparowującym 9 jest skierowywana przewodem 11 do przegrzewacza 12. Powstaje strumień przegrzanej pary, który przechodzi przez jedno lub dwa złoża adsorbentu, umiejscowione w kolumnach 23 i 24.

Jeżeli przykładowo regenerowana jest kolumna 23, to strumień przegrzanej pary przechodzi otwartym zaworem 14 na przewodzie 13, a następnie przewodem 15 do kolumny 23. Po przejściu przez adsorbent, strumień pary uchodzi z kolumny przewodem 25, a następnie przez otwarty zawór 35 na przewodzie 34 dochodzi do przewodu 36. Przewód ten doprowadza strumień pary do dolnej części kolumny suszącej benzen, gdzie utajone ciepło parowania jest wykorzystywane w operacji destylacji. W czasie regeneracji kolumny 23 zawór 33 na przewodzie 32 i zawór 26 na przewodzie 27, umiejscowione powyżej kolumn, jak również zawór 16 na przewodzie 17 i zawór 20 na przewodzie 19 są zamknięte.

Produkt dolowy netto z kolumny suszącej benzen przechodzi przewodem 37 i łączy się ze strumieniem obiegu benzenu przechodzącym przewodem 18. Połączony strumień benzenu przechodzi przewodem 38 do punktu, w którym jedna jego część jest skierowywana do przewodu 39, a druga do przewodu 40. Strumień suchego etylenu wchodzi do procesu przewodem 41 i zmieszany ze strumieniem zawierającym promotor — trójfluorek boru, dochodzącym przewodem 43, tworzy strumień gazu wędrujący przewodem 42. Ten strumień gazu mie-

sza się ze strumieniem benzenu wędrującym przewodem 40, tworząc materiał przechodzący przewodem 44. Z kolei ten materiał miesza się z zawracanym strumieniem wycieku z reaktora alkilowania 47. W ten sposób powstaje strumień netto zasilania reaktora alkilowania, który wchodzi do reaktora przewodem 46.

Wyciek z reaktora alkilowania jest odprowadzany przewodem 48 i dzielony na część zwracaną przewodem 45 i drugą, wprowadzaną przewodem 49 do strefy frakcjonowania. Strumień benzenu kierowany przewodem 39 jest zmieszany z zawracanym strumieniem polialkilowanych benzenów, przechodzącym przewodem 59, tworząc strumień netto węglowodorów zasilających reaktor transalkilowania 51. Ten materiał przechodzi przewodem 60 i jest zmieszany ze strumieniem par, zawierającym promotor — trójfluorek boru, dochodzącym przewodem 58, a następnie kierowany do reaktora transalkilowania 51. Wyciek z reaktora jest odprowadzany przewodem 50 i łączony z materiałem przechodzącym przewodem 49, tworząc wyciek ze strefy alkilowania.

Wyciek ze strefy alkilowania jest następnie przewodem 52 skierowywany do kolumny benzenowej 53. Strumień halogenku boru jest doprowadzany do dołu kolumny benzenowej przewodem 61. Halogenek tworzy lotny kompleks z wodzianem tlenu boru powstającym w strefie alkilowania w reakcji śladowych ilości wody zawartych w strumieniach zasilających olefin i węglowodorów z trójfluorkiem boru znajdującym się w obiegu jako promotor katalizatora. Zawierający wodzian kompleks opuszcza kolumnę benzenową rozpuszczony w strumieniu benzenu, odprowadzanym jako strumień boczny przewodem 30.

Strumień pary z kolumny benzenowej jest odprowadzany górą przewodem 54 i przed skierowaniem do zbiornika przelewowego 55 przechodzi przez nie pokazane urządzenie skraplające. Skroplone węglowodory są zwracane do kolumny benzenowej jako orosienie przewodem 56, a nie skroplone pary są odprowadzane przewodem 57 jako strumień gazowy, który zawiera promotor — trójfluorek boru zmieszany ze strumieniem zasilającym reaktory alkilowania i transalkilowania.

Strumień zasadniczo wolnego od benzenu materiału węglowodorowego jest odprowadzany z kolumny benzenowej 53 przewodem 62. Część tego materiału jest zwracana do obiegu przewodem 63, jak materiał odparowywany w urządzeniu odparowującym, nie uwidoczniionym. Pozostałość materiału dolowego netto przechodzi przewodem 64 do kolumny etylobenzenowej 65. Etylobenzen przechodzi ku górze i jest od góry odprowadzany jako strumień pary przewodem 66, a następnie przechodzi przez nie pokazane urządzenie skraplające i jest skierowywany do odbieralnika przelewowego 67. Strumień produktu netto stosunkowo czystego etylobenzenu jest odprowadzany z procesu przewodem 68, a strumień orosienia jest zwracany do kolumny przewodem 69.

Strumień dolowy, zawierający polialkilowany benzen, jest odprowadzany przewodem 70. Jego część jest przewodem 71 przeprowadzana przez

urządzenie odparowujące, nie przedstawione. Produkt dolowy netto jest następnie skierowany do przewodu 59, stając się częścią strumienia zasilającego reaktor transalkilowania.

Strumień zawracanego benzenu jest przewodem 30 kierowany do przewodu 28, a dalej przez otwarty zawór 29 i przewód 31 do kolumny 24. Stały adsorbent w kolumnie usuwa kompleks borowy ze strumienia zawracanego benzenu. Powoduje to utworzenie powrotnego strumienia oczyszczonego benzenu, który opuszcza kolumnę przewodem 22 i przez zawór 21 na przewodzie 72 jest skierowywany do połączenia z przewodem 18. Powrotny strumień benzenu przechodzi następnie przewodem 18 i miesza się z zasilającym benzenem z kolumny osuszającej, przechodzącym przewodem 37, przed zawróceniem do strefy alkilowania poprzez przewód 38.

Dla fachowców jest zrozumiałe, że rysunek jest uproszczony przez pominięcie układów regulacyjnych, wielu koniecznych urządzeń mechanicznych i mniejszych podukładów, jak służący do usuwania smoły ze strumienia polialkilowanych benzenów i do regeneracji trójfluorku boru — promotora katalizatora.

W procesie alkilowania adsorbent stosuje się do usuwania kompleksu borowego ze strumienia benzenu, przed skierowaniem go do strefy alkilowania. Kompleks borowy jest niepożądanym zanieczyszczeniem, powstającym w strefie alkilowania dzięki obecności wody.

W sposobie według wynalazku adsorbent suszy się i oczyszcza przez stosowanie strumienia materiału odprowadzanego od dołu kolumny destylacyjnej jako źródło par stosowanych do suszenia stałego adsorbentu.

Jak przedstawiono, często stosuje się urządzenia odparowujące, które mogą być odpowiednie do wytwarzania pary, a to eliminuje konieczność stosowania wytwornicy pary. Para ta musi być jedynie przegrzana do temperatury pożądanej w operacji suszenia. W porównaniu ze stosowanym dotychczas, urządzenie to jest zwykle bardzo małe.

Alternatywnie, dla zmniejszenia kolumny urządzenia odparowującego, można w operacji oczyszczania stosować jakiegokolwiek pary wytwarzane w osobnym urządzeniu odparowującym. Zużyte pary odbierane z adsorbentu są zawracane do kolumny destylacyjnej, a utajone ciepło parowania, doprowadzane w operacji odparowania, jest tam użytkowane do przeprowadzenia pożądanej destylacji. Tak więc następuje odzyskanie energii doprowadzanej w przegrzewaczu, a nie użytej w adsorberach, z odpowiednim zmniejszeniem wydajności urządzenia odparowującego.

Sposób według wynalazku eliminuje również konieczność stosowania urządzeń do chłodzenia i odprowadzania zużytych par.

W przypadku usuwania wody, sposób według wynalazku najbardziej nadaje się do stosowania w kolumnie destylacyjnej, służącej do osuszania strumienia węglowodorów, gdyż daje to idealny punkt do odrzucenia zawierających wodę par. Taki sposób postępowania jest korzystną postacią sposobu według wynalazku.

Inną postacią sposobu według wynalazku jest usuwanie N-metylopirolidonu z żelu krzemionkowego do usuwania tego materiału ze strumienia benzenu. N-metylopirolidon jest stosowany do oczyszczania benzenu, lecz wywiera ujemny wpływ na katalizatory kwasowe.

Wynalazek można realizować z jakimkolwiek adsorbentem, na który korzystnie wpływa wystawienie na działanie ogrzanych par. Korzystne jest, by stałym adsorbentem był osuszający tlenek glinu, lecz zamiast niego można stosować wiele innych adsorbentów. Przykładowo, innymi rodzajami tlenku glinu są aktywny, katalityczny, aktywowany boksyt i tlenek glinu do chromatografii. Jako adsorbenty można stosować również materiały inne niż tlenek glinu. Należą do nich adsorbenty krzemowe, jak glinokrzemiany, trawione kwasem glina, żel magnetyzowo-krzemionkowy, ziemia Fullera, ziemia krzemionkowa i żel krzemionkowy.

Obróbcę sposobem według wynalazku można podawać z dobrym skutkiem również adsorbenty typu węgla, np. produkty otrzymywane z łupin, drewna, węgla lub ropy naftowej. Jako adsorbent można stosować również materiały nieorganiczne, jak pewne żywice.

Warunki pomyślnej realizacji sposobu według wynalazku zależą zarówno od rodzaju adsorbentu, jak i usuwanego z niego materiału oraz od tego, czy są one utrzymywane na adsorbencie w wyniku chemisorpcji, czy też adsorpcji fizycznej. Fachowcom są dobrze znane konieczne warunki operacyjne, ponieważ sposób według wynalazku jest ulepszeniem operacji i stosowanych w praktyce przemysłowej. Ogólnie, adsorbent utrzymuje się w podwyższonej temperaturze, wystarczającej do wyparcia niepożądanego materiału. Przykładowo, gdy suszy się tlenek glinu stosowany w procesach osuszania, to utrzymuje się go w temperaturze około 300—350°C, w ciągu około 4—24 godzin.

Realizacja sposobu według wynalazku wymaga odprowadzania materiału z sekcji odparowującej kolumny destylacyjnej i zawracania go do kolumny destylacyjnej. Nie jest konieczne, by była to ta sama kolumna, która działa na materiał przepuszczany przez adsorber lub by kolumna ta była stosowana w tym samym procesie co adsorber.

Ponieważ w wielu procesach przemysłowych stosuje się większą liczbę kolumn destylacyjnych, często możliwy jest wybór kolumny do stosowania. Pierwszym czynnikiem, jaki należy rozważyć jest temperatura pary wytwarzanej w urządzeniu odparowującym, w porównaniu z wymaganą dla par wprowadzanych do adsorbentu.

Korzystne jest, by różnica temperatury była możliwie mała, co pozwala ograniczyć ilość ciepła doprowadzanego do pary. Warunkiem drugim i zwykle limitującym jest to, że materiał odprowadzany z adsorbentu musi być tolerowany w kolumnie destylacyjnej, przez jej tworzywo i jej produkty.

Reakcję alkilowania przeprowadza się w obecności katalizatora promotowanego halogenkiem boru, zawierającego modyfikowany halogenkiem boru nieorganiczny tlenek, jak tlenek glinu i halogenek boru. Halogenkiem jest korzystnie trójfluorek boru. Reakcję przeprowadza się w otoczeniu bezwodnym,

promotującym alkilowanie, lecz w praktyce całkowicie bezwodny materiał zasilający nigdy nie jest dostępny i nieuniknione jest przedostawanie się do układu małych ilości wody. W wyniku tego, w strefie reakcji alkilowania powstaje produkt reakcji wody z halogenkiem boru. Ten stosunkowo nietolny wodzian tlenku boru uchodzi ze strefy alkilowania w wycieku z tej strefy, w postaci roztworu lub zawiesiny. Wodziany te często nazywa się po prostu boranami.

Następnie wyciek ze strefy alkilowania wprowadza się do pierwszej kolumny destylacyjnej, zwymieowanej kolumną benzenową. Nie alkilowany benzen odprowadza się jako strumień boczny i zwraca do obiegu, a benzeny alkilowane odprowadza się jako strumień dołowy. Stosunkowo nietolne wodziany tlenku boru wytrącają się w postaci nie rozpuszczalnego osadu w pierwszej kolumnie destylacyjnej, jeżeli nie podejmie się odpowiedniego działania korygującego.

Powstawaniu osadów można zapobiec przez wprowadzenie stosunkowo czystego halogenku boru do pierwszej kolumny destylacyjnej, w punkcie poniżej poziomu, na którym wchodzi do kolumny strumień wycieku ze strefy alkilowania. Halogenek tworzy z nietolnymi wodzianami tlenku boru lotny kompleks, który w sposób ciągły jest odprowadzany z kolumny w postaci roztworu w strumieniu benzenu. Boczny strumień benzenu przechodzi następnie przez adsorbery ze złożem tlenku glinu, który wybiórczo zatrzymuje kompleks i jest zwracany do strefy alkilowania. Ten przemysłowy proces jest przedstawiony szczegółowo w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3631122, 3126421 i 2887520.

Wyciek ze strefy alkilowania jest wprowadzany do kolumny benzenowej. Kolumna ta normalnie pracuje pod ciśnieniem 2 atmosfery, mierzonym u dołu kolumny i ze spadkiem ciśnienia na kolumnie około 0,35 atmosfery. Temperatura cieczy u dołu kolumny wynosi około 177°C, co zapewnia odpędzenie benzenu z odprowadzanych alkilowanych benzenów. Temperatura w punkcie odbioru bocznego strumienia benzenu wynosi około 99°C, a temperatura na szczycie kolumny jest utrzymywana około 93°C. Alkilowane benzeny rozdziela się w drugiej kolumnie destylacyjnej, zwanej kolumną etylobenzenową, która jest utrzymywana pod ciśnieniem około 1,6 atmosfery, a temperatura wynosi w niej około 208°C u dołu i około 138°C na szczycie.

Zasilający proces strumień benzenu jest normalnie doprowadzany do zbiornika przelewowego destylacyjnej kolumny suszącej, dla uniknięcia zaburzeń w pracy kolumny w przypadku znacznego dopływu wody w strumieniu zasilającym. Kolumnę suszącą można skutecznie prowadzić pod ciśnieniem około 1,3 atmosfer, w temperaturze u dołu około 105°C i na szczycie około 99°C. W czasie pracy uchodzący górą strumień pary i benzenu ulega skropleniu, a powstająca ciecz jest zbierana w zbiorniku przelewowym, gdzie woda i benzen rozdziela się na dwie oddzielne fazy. Wodę oddziela się przez dekantowanie, a wysycony nią benzen zwraca do kolumny jako orosienie. Suchy benzen odprowadza się

jako produkt dołowy netto z kolumny suszącej benzen.

Tlenek glinu stosowany do obróbki powrotnego strumienia benzenu musi być regenerowany lub wymieniany, gdy zawartość w nim wodzianu tlenku boru osiągnie graniczną wartość 7—10% wagowych. W przypadku wymiany, powrotny strumień benzenu skierowuje się do innego adsorbera. Zużyty tlenek glinu w adsorberze zastępuje się świeżym. Zużyty tlenek glinu może być ewentualnie stosowany do obróbki innego strumienia, jeżeli będzie się nadawał do tego celu.

Następną operacją w procedurze wymiany tlenku glinu jest suszenie tlenku gliny przegrzaną parą, wytwarzaną przez dalsze ogrzewanie części par wytworzonych w urządzeniu odparowującym kolumny suszącej benzen. Pary te przegrzewa się do temperatury 300—350°C. Pary opuszczające adsorber są zwracane do kolumny suszącej benzen i stosowane jako para odpędowa, dostarczająca do kolumny ciepło.

W alternatywie sposobu według wynalazku, do suszenia tlenku glinu można stosować część pary wytwarzanej w urządzeniu odparowującym kolumny etylobenzenowej. W obu wariantach realizacyjnych, pary zwracane do kolumny destylacyjnej winny wchodzić do niej w punkcie powyżej dołu, dla zapobieżenia zanieczyszczeniu cieczy dołowej wodą. Jest to ważne, ponieważ oba strumienie dołowe, są zwracane do strefy alkilowania, a zanieczyszczenie tych strumieni wodą powodowałoby powstawanie niepożądanego tlenku boru w większych ilościach. Ten środek ostrożności może nie być konieczny w innych procesach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób alkilowania benzenu, w którym benzen wprowadza się do kolumny suszącej, z utworzeniem strumienia zasilającego suchego benzenu, strumień zasilający suchego benzenu poddaje się reakcji z olefiną w strefie alkilowania, zawierającej katalizator promotowany halogenkiem boru, a ze strefy alkilowania odprowadza się wyciek zawierający benzen, jedno- i wieloalkiloaromatyczne węglowodory i wodziany tlenku boru i wprowadza go do strefy frakcjonowania, tworzy się lotny kompleks zawierającego wodzian tlenku boru przez mieszanie wodzianów tlenku boru z halogenkiem boru w strefie frakcjonowania, a kompleks odprowadza się ze strefy frakcjonowania w postaci roztworu w strumieniu destylatu, zawierającym benzen, strumień destylatu przeprowadza się przez złożę okresowe wymienionego adsorbentu, które usuwa kompleks zawierający tlenki boru ze strumienia destylatu, **znamienny tym**, że adsorbent suszy się strumieniem pary, wytwarzanej przez odparowanie i przegrzanie cieczy odprowadzanej od dołu kolumny suszącej benzen i strumieni pary wychodzący ze stałego adsorbentu zwraca się do kolumny suszącej benzen, z wykorzystaniem go jako pary odpędzającej wodę ze strumienia benzenu przesyłanego do reakcji alkilowania.

