



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 759052

(61) Дополнительный к патенту -
(22) Заявлено 28.05.76 (21) 2370945/23-04
(23) Приоритет - (32) 02.06.75
(31) P-180868 (33) ПНР

(51) М. Кл.³

С 07 С 7/00

Опубликовано 23.08.80. Бюллетень № 31

(53) УДК 547.532
(088.8)

Дата опубликования описания 23.08.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Влодзимеж Ратайчак, Казимеж Зенборак, Витольд Тенча,
Зигмунт Лисицки, Раймунд Хойнацки и Анджей Блонски
(ПНР)

(71) Заявитель

Иностранное предприятие
"Институт Хэмии Пшемьсловей"
(ПНР)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ИЛИ ИХ СМЕСЕЙ

Изобретение относится к органической химии особо чистых веществ, а именно к способу очистки смесей ароматических углеводородов, полученных в результате экстракции органическим растворителем N-метилпирролидоном, сульфоланом, этиленгликолями, N-метилформамидом, диметилсульфооксидом, продуктов каталитического реформинга бензинов или ароматической фракции переработки пиролизических бензинов (БТК) от микропримесей ненасыщенных соединений.

Этот способ применяется в промышленности органического синтеза, так как позволяет получать ароматические углеводороды высокой степени чистоты, с одновременной осушкой от примесей влаги.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ очистки ароматических углеводородов или их смесей от соединений, имеющих ненасыщенный характер, путем пропускания исходного сырья в виде жидкой фазы через слой кислото-сульфокатионита, находящегося в водородной форме, с последующей ректификацией целевого продукта и удалением адсорбированных на катио-

нитах продуктов [1]. Исходное сырье предварительно прогревают до 60-135°C, затем пропускают через шихту макропористого сульфокатионита. На выходе получают продукты с незначительным содержанием примесей, о чем свидетельствует незначительная окраска пробы после обработки серной кислотой.

По этому способу проводят очистку петрохимического толуола при 60-105°C (жидкая фаза), бензола при 75°C, ксилолов при 135°C, коксохимического толуола при 105°C, а также смеси ароматических углеводородов при 90°C.

Недостатками этого способа являются быстрое понижение активности катионита за счет его отравления водой, что вызывает необходимость частой его регенерации; проведения процесса при высоких температурах; неспособность катионита к одновременной осушке выделяемого ароматического соединения. Кроме того, быстрое изменение активности катионита приводит к получению продуктов с разной степенью чистоты.

Цель изобретения - повышение степени очистки ароматических углеводородов от ненасыщенных соединений.

Указанная цель достигается предлагаемым способом очистки ароматических углеводородов или их смесей от соединений, имеющих ненасыщенный характер, путем пропускания исходного сырья в виде жидкой фазы через слой кислого сульфокатионита, находящегося в водородной форме, в две стадии, причем на первой стадии влажную смесь углеводородов, содержащую 0,04-0,20 вес. % воды, пропускают при 15-30°C через сульфокатионит, содержащий 0,2-3,0 вес. % воды, и получают смесь углеводородов с содержанием воды 20-300 ч на миллион, затем на второй стадии пропускают через сульфокатионит, содержащий 0,2-3,0 вес. % воды, при 80-120°C.

Предпочтительно пропускать исходную смесь углеводородов, содержащую 0,06-0,12 вес. % воды, через слой сульфокатионита с содержанием 0,2 до 1,5 вес. % воды, получая смесь углеводородов, содержащую 40-250 ч воды на миллион.

Для очистки данным способом ароматических углеводородов адсорбированную на первой стадии очистки воду предпочтительно удаляют из катионита путем пропускания через него паров очищенного индивидуального ароматического углеводорода, вещества, адсорбируемые на второй стадии очистки, удаляют из катионита путем промывки алифатическим спиртом.

Отличительным признаком предлагаемого способа является применение двухстадийной очистки ароматических углеводородов при пониженных температурах с помощью системы последовательно соединенных ионитных колонн, содержащих макропористый сульфокатионит, с одновременной осушкой.

Благодаря такой обработке смеси ароматических углеводородов достигаются оптимальные условия работы ионитов на каждой ступени процесса, благодаря чему удлиняется период активного действия катализатора.

Сушка протекает при температуре окружающей среды. Высушенную смесь ароматических углеводородов пропускают затем через вторую колонну, выполненную макропористым сульфокатионитом. Этот последний этап очистки ароматических углеводородов проводят при повышенной температуре, в жидкой фазе, при атмосферном давлении. После этого смесь ароматических углеводородов подвергают перегонке на отдельные углеводороды.

Сульфокатионит в условиях сушки ароматических углеводородов характеризуется высокой сорбционной емкостью по отношению к воде (около 500 мг

H₂O/г ионита). Регенерацию ионита проводят путем азеотропной отгонки воды. В качестве азеотропного компонента применяют пары очищенных индивидуальных ароматических углеводородов, в основном бензола или толуола.

Благодаря применению сушки ароматических углеводородов наблюдается многократное увеличение срока работы ионитового катализатора на второй стадии очистки, что очень существенно, так как исключается частая регенерация ионита, требующая введения дополнительно в систему полярных соединений. Падение активности ионита, вызванное блокировкой активных сульфогрупп сорбированными продуктами, образованными в результате полимеризации примесей, корректируется его регенерацией. Отравленный сульфокатионит - катализатор регенерируют путем промывания в повышенной температуре полярными органическими растворителями, такими как уксусная кислота, ацетон, метанол и другие низшие алифатические спирты.

Очищенные предлагаемым способом ароматические углеводороды характеризуются высокой степенью чистоты, полностью соответствуют требованиям стандартов на содержание ненасыщенных углеводородов, что определяется окраской серной кислоты после ее контакта с углеводородами.

Полученные во время перегонки побочные продукты полимеризации и алкилирования могут быть без дополнительных операций использованы в качестве горного масла.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Колонну диаметром 16 мм заполняют 50 см³ макропористого катионита с группой сульфоновой кислоты в водородной форме - Амберлист 15 с содержанием воды 2,7% (образец, поставляемый без дополнительной осушки) и пропускают при комнатной температуре ароматический экстракт, полученный в процессе экстракции риформата "Аросольван" с содержанием, вес. %:

Бензол	14,94
Толуол	38,80
Этилбензол	5,80
Ксилолы	30,70
Ароматические углеводороды фракции C ₉ ⁺	9,50
Вода	0,20
Неароматические углеводороды	0,06

Вода Частично в виде эмульсии

В смеси углеводородов присутствуют также ненасыщенные соединения, такие как метилциклогексены 0,005%, метилциклогексадиены 0,002% и диметилциклогексены 0,005%. Кроме того, аромати-

ческий экстракт содержит N-метилпирролидон в количестве 0,0005% и характеризуется степенью окраски кислого экстракта 5-6 по стандарту АСТМ Д-848-62. Скорость дозировки составляет 8 объемов на объем катализатора в 1 ч. Первые объемы ароматического экстракта, выходящие из колонны с катионитом, содержат 60-80 ппм воды. По мере пропускания экстракта содержание воды в нем увеличивается до 260-280 ппм в конце цикла очистки после 24 ч работы. Затем катионит в первой колонне обезвоживают. Ароматический экстракт после первой колонны подогревают до 90°C и направляют на вторую колонну, заполненную 50 см³ катионита Амберлист 15, аналогично первой, находящегося в водородной форме и содержащего 2,7% воды. В этой колонне при 90°C проводится окончательное рафинирование экстракта.

В рафинате получают 0,05% неароматических углеводов, в том числе метилциклогексенов 0,0002% и диметилгексенов 0,0004%. Рафинат затем перегоняют при атмосферном давлении на дистилляционной колонне, имеющей 25 теоретических тарелок с флегмовым числом 5. Получают фракции углеводов, характеризующихся соответственно температурой кипения и окраской кислого экстракта согласно АСТМ-Д-848-62: бензольная фракция 80-85°C, окраска 0-1, толуольная фракция - 109-112°C, окраска - 1, этилбензольная фракция 134-137°C, окраска 2-3, ксилольная фракция 137-145°C, окраска - 2.

Через колонны пропущено 5500 объемов экстракта. Осушающую колонну периодически обезвоживают парами бензола.

В случае одноступенчатой очистки ароматических экстрактов после пропускания 600 объемов экстракта наблюдается недостаточная степень очистки.

Пример 2. Через колонну, заполненную 50 см³ высушенного катионита Амберлист 15 в водородной форме (остаточное содержание воды в ионите 0,2 вес.%), пропускают при комнатной температуре ароматический экстракт, полученный аналогично примеру 1 и содержащий, вес. %:

Бензол	52,00
Толуол	27,20
Этилбензол	8,70
Ксилолы	9,80
Ароматическая фракция C ₉ ⁺	2,00
Вода	0,12
Неароматические углеводороды	0,08
В том числе стирол	0,02
Метилстиролы	0,004
Дициклопентадиен	0,003
N-метилпирролидон	0,0004

Ароматический экстракт имеет степень окраски кислого экстракта 6 согласно АСТМ-Д-848-62.

Жидкость, выходящую из колонны с содержанием воды от 20-40 ппм (первые объемы) до 240-260 ппм (в конце цикла), направляют на вторую колонну, заполненную 50 см³ катионита Амберлист 15, после чего проводят очистку в условиях, указанных в примере 1 для второй степени очистки. В очищенном ароматическом экстракте содержится 0,055% неароматических углеводов, в том числе стирола 0,0004%. Метилстиролов, дициклопентадиена и N-метилпирролидона не обнаружено.

Очищенный ароматический экстракт подвергают перегонке аналогично примеру 1 и получают индивидуальные углеводороды, характеризующиеся окраской согласно АСТМ-Д-848-62: бензольная фракция - 1, толуольная фракция - 1, этилбензольная фракция - 3, ксилольная фракция - 2-3.

Через колонны пропущено 4500 объемов экстракта. При одноступенчатой очистке уже после пропускания 600 объемов экстракта имеет место недостаточная очистка.

Пример 3. Две ионитовые колонны диаметром 16 мм, содержащие по 50 см³ высушенного катионита с группами сульфоновой кислоты в натриевой форме "Вофатит КС 10", в водородной форме (остаточное содержание воды в ионите 0,5 вес.%) используют для очистки аналогично примеру 1. После каждых 24 ч работы колонн и прохождения 190 объемов экстракта (считая на объем ионита в одной колонне) прекращают очистку и катионит в первой колонне (осушающей) активируют. Активацию (обезвоживание) проводят путем пропускания через слой катионита паров бензола (бензол содержит около 0,055% воды) при 100-105°C со скоростью 4 г бензола на 1 см катионита в 1 ч в течение 1,5 ч. После этого катионит содержит 1,5 вес. % воды и вновь используется в качестве осушителя для первого этапа следующего цикла рафинирования. После пропускания 100 л (около 2000 объемов на объем катионита в одной колонне) экстракта катионит, на котором проводили окончательное рафинирование при 90°C, подвергают реактивации путем промывания его метанолом при 50°C в течение 3 ч. со скоростью 3 объема на объем в час. Затем, после отмывки метанола бензолом (5 объемов на объем катионита в течение 2 ч) на колонне проводят рафинирование ароматического экстракта способом, указанным в примере 1. После перегонки фракции получают окраску согласно АСТМ: бензольная фракция - 0-1, толуольная фракция - 1-2, этилбензольная фракция -

3, ксилольная фракция - 2-3. Рафинированный продукт, полученный до регенерации катионита во второй колонне после перегонки, имеет окраску кислого экстракта, бензольная фракция - 1-2, толуольная фракция - 2-3, этилбензольная фракция - 4, ксилольная фракция - 3-4.

Пример 4. Ароматический экстракт, полученный в результате экстракции продукта реформинга в процессе "Аросольван", имеющий состав и свойства, как экстракт, применяемый в примере 1, последовательно пропускают через две колонны диаметром 16 мм, содержащие по 50 см³ сульфокатионита Амберлист 15, находящегося в водородной форме и содержащего 3% воды. Скорость дозировки экстракта 300 см³ в 1 ч. В первой колонне поддерживают комнатную температуру 20-30°C. В другой колонне в начале процесса очистки поддерживают температуру в пределах 75-80°C. Содержание воды в ароматическом экстракте после первой колонны по мере прохождения процесса постепенно растет. После достижения границы 270-300 ппм останавливают процесс очистки и катионит в первой колонне активируют (обезвоживают) аналогично примеру 3. Обезвоживание катионита в первой колонне производят после каждых 180-250 объемов экстракта и затем вновь продолжают очистку ароматического экстракта. Начальные партии экстракта из первой колонны после операции обезвоживания содержат 40-80 ппм воды. Очищенный экстракт после второй колонны подвергают перегонке в условиях примера 1. Затем определяют окраску кислых экстрактов, полученных фракций ароматов согласно АСТМ-Д-848-62.

По мере пропуска через катализатор очередных объемов ароматического экстракта наблюдается усиление окраски кислого экстракта отдельных фракций ароматов. В момент получения бензольной или толуольной фракций с окраской по АСТМ, равной 2, поднимают температуру во второй колонне до 95-100°C, а затем до 115-120°C. Обнаружив недостаточную степень очистки ароматов при 120°C, прекращают процесс и катионит во второй колонне регенерируют в условиях, как катионит во второй колонне примера 3. За один цикл работы катализатора во второй колонне получено очищенного соответствующим образом экстракта: при 75-80°C - 1600 объемов, при 95-100°C - 4100 объемов, при 115-120°C 1200 объемов. При этом 30 раз проведено обезвоживание катионита в первой колонне.

Применяемая двухступенчатая очистка ароматических углеводородов требует использования двух ионитных слоев вместо одного. Однако благодаря такой обработке смеси ароматических углеводородов, достигаются оптимальные условия работы ионитов на каждой ступени процесса, в результате чего многократно удлиняется период активного действия ионитного катализатора. Удлинение срока каталитической активности ионита на второй ступени очистки гарантирует стабильное получение ароматов высокой чистоты. К тому же удаление воды из ароматических углеводородов путем сорбции ее слоем сульфокатионита требует значительно меньше энергетических затрат по сравнению с осушкой ароматов дистилляционным методом. Правда, согласно предлагаемому способу, требуется удалять воду, накапливающуюся в слое ионита, однако удаление воды является простой операцией и заключается только в продувке ионитного слоя парами бензола или толуола. Благодаря этому операция осушки ионита значительно проще и дешевле, чем регенерация катализатора, требующая применения полярных растворителей.

Формула изобретения

1. Способ очистки ароматических углеводородов или их смесей от соединений, имеющих ненасыщенный характер, путем пропуска исходного сырья в виде жидкой фазы через слой кислого сульфокатионита, находящегося в водородной форме, с последующей ректификацией целевого продукта и удалением адсорбированных на катионитах продуктов, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки, процесс производят в две стадии, причем на первой стадии влажную смесь углеводородов, содержащую 0,04-0,20 вес.% воды, пропускают при 15-30°C через слой сульфокатионита, содержащего 0,2-3,0 вес.% воды, полученную смесь углеводородов с содержанием воды 20-300 ч на миллион пропускают на второй стадии через слой макропористого сульфокатионита, содержащего 0,2-3,0 вес.% воды, при 80-120°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, исходную смесь углеводородов, содержащую 0,06-0,12 вес.% воды, пропускают через слой сульфокатионита с содержанием от 0,2 до 1,5 вес.% воды и получают смеси углеводородов с содержанием 40-250 ч воды на миллион.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что адсорбированную на первой стадии воду удаляют из катионита путем пропуска ч

рез него паров очищенного индивидуального ароматического углеводорода, вещества, адсорбированные на второй стадии очистки, удаляют из катионита путем промывки алифатическим спиртом.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Патент ПНР № 86867,
кл. С 07 С 7/01, опублик. 1976 (прототип).

Редактор Т. Иванова Составитель В. Полетаев
Техредн. Ковалева Корректор М. Шароши

Заказ 5663/53 Тираж 495 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4