



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208740

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 22 12 77
(21) (PV 8707-77)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 27 12 76
(P-194747) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
C 07 C 7/12
C 07 C 15/00

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

RATAJCZAK WŁODZIMIERZ dr. ing., VARŠAVA, TECZA WITOLD ing., RASZYN,
ZIEBORAK KAZIMIERZ prof. dr. ing., LISICKI ZYGMUNT prof. dr.,
KOPROWSKI ADAM ing., OBŁÓJ JÓZEF prof. dr., VARŠAVA
a CHOJNACKI RAJMUND dr. ing., PRUSZKÓW (PLR)
INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ, VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob získávání čistých aromatických uhlovodíků nebo jejich směsí

1

Vynález se týká způsobu získávání čistých aromatických uhlovodíků nebo jejich směsí z kapalných produktů katalytického reformování benzinu, zvaných reformáty. Kapalné produkty reformování benzinu, zvané reformáty, sestávají převážně ze směsi aromatických uhlovodíků (benzenu, toluenu, xylenů a aromatických sloučenin s 9 a více atomy uhlíku), jakož i z parafinických a isoparafinických uhlovodíků. Ve směsi produktů získávaných reformováním benzinu jsou dále nenasycené sloučeniny v množství přibližně 0,5 až 3 %, tvořené zejména olefiny, cykloolefiny a dienovými uhlovodíky. Obsah nenasycených sloučenin v reformátech se obvykle vyjadřuje bromovým číslem, které podle podmínek při reformování bývá v rozmezí 1 až 5 g Br/100 ml. Při oddělování aromatických uhlovodíků z reformovaných produktů je přítomnost nenasycených sloučenin velmi nežádoucí.

K získávání čistých aromatických uhlovodíků z reformátu jsou známy dva postupy.

Podle prvního postupu se stabilizovaný reformát, tj. reformát, z něhož byly odstraněny nízkovroucí uhlovodíky, extrahuje organickými rozpouštědly a z takto získaného aromatického extraktu se odstraní stopová množství nenasycených sloučenin. Byly popsány způsoby takovéto rafinace, při nichž se jako katalyzátorů používá bledicích hlinek, hlinitokřemičitanů nebo kationtových iontoměničů, například při způsobu podle polského patentu č. 86 867. Při takovémto postupu však nenasycené sloučeniny přítomné v reformátu přecházejí do vrstvy aromatických uhlovodíků, čímž je znečišťují a reagují s rozpouštědlem použitým při postupu, což kromě jiných důvodů přispívá ke zvýšení spotřeby rozpouštědla a ke snížení jeho selektivity.

Jiný způsob získávání aromatických uhlovodíků z reformátu spočívá v předběžném odstranění nenasycených sloučenin z reformátu rafinací aktivními hlinkami nebo katalytickou hydro-

refinací, po níž se rafinovaný reformát extrahuje nebo extraktivně destiluje a získaný extrakt se posléze rozdestiluje v jednotlivé aromatické uhlovodíky.

Nevýhodou tohoto způsobu čištění reformátu je okolnost, že vyžaduje použití vodíku, kterého je nedostatek, dále nutnost použití vysokých teplot a tlaků, jakož i použití nákladných katalyzátorů a složitých zařízení.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že je možno vyhnout se uvedeným nevýhodám a nedostatkům dosavadních způsobů, použije-li se způsobu podle vynálezu.

Způsob podle vynálezu k čištění kapalných produktů reformování benzinu nebo jejich frakcí od sloučenin nenasycené povahy spočívá v tom, že se v prvním stupni stabilizovaný reformát nebo jeho frakce zpracuje při vyšší teplotě, tj. při teplotě v rozmezí od 60 do 140 °C, v kapalně fázi makropórovitým iontoměničem se sulfonovými ionty v H^+ -cyklu, jímž prochází průtokovou rychlostí v rozmezí od 0,5 do 4,0 h^{-1} , načež se reformát extrahuje nebo extraktivně destiluje některým ze známých postupů za získání výsledných čistých aromatických uhlovodíků.

Při rafinaci se s výhodou pracuje při teplotách v rozmezí od 100 do 140 °C. Aby se reformát udržel v kapalně fázi, používá se vhodného přetlaku v rozmezí od 0,1 do 1,0 MPa. Zvýšením provozní teploty se prodlužuje období použitelnosti katalyzátoru mezi dvěma po sobě následujícími regeneracemi.

Během styku kationtového iontoměniče s reformátem na zrnech katalyzátoru dochází k alkylaci a oligomeraci nenasycených sloučenin, čímž se získá reformát neobsahující nenasycené sloučeniny.

V případě nutnosti je možno destilací snadno oddělit určité množství vyšších alkyl-derivátů aromatických uhlovodíků a oligomerů nenasycených sloučenin, vzniklých při způsobu podle vynálezu.

Bylo zjištěno, že během zpracování reformátu ztrácí kationtový iontoměnič postupně svou katalytickou účinnost, mezi jiným i následkem sorpce oligomerů a dehtovitých látek.

Proto je výhodné občas je regenerovat polárními rozpouštědly.

Překvapivě bylo zjištěno, že se dosáhne nejlepších výsledků, když se použije nikoliv čistých polárních rozpouštědel, jako například methanolu, isopropanolu, acetonu, nýbrž jejich směsí s aromatickými uhlovodíky, obsahujícími 10 až 60 % polární složky. Je výhodné použít regenerativních směsí, v nichž koncentrace polární složky je nižší než v azeotropické směsi, kterou tvoří s příslušným aromatickým uhlovodíkem. Použití takovýchto regenerativních směsí usnadňuje jejich další rekuperaci a snižuje ztráty polární složky.

Katalyzátor je možno regenerovat mnohokrát.

Provádění způsobu podle vynálezu umožňuje snížit ztráty rozpouštědla při extrakci nebo extraktivní destilaci reformátu. Umožňuje rovněž snížení investičních nákladů následkem snížení jak provozního tlaku, tak teploty ve srovnání s běžnými postupy. Zajišťuje vysokou jakost výsledných produktů zpracování reformátu, to jest benzenu, toluenu a xylenu.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn dále uvedenými příklady.

P ř í k l a d 1

Stabilizovaný reformát, mající destilační rozmezí 65 až 195 °C a bromové číslo 1,6 a zahřátý na teplotu 90 °C, se nechá procházet kolonou, naplněnou 25 ml kationtového iontoměníče v H⁺-cyklu (Amberlyst 15), rychlostí 50 ml/h po dobu 150 hodin. Získává se produkt o bromovém čísle v rozmezí 0,02 až 0,2, který se podrobí destilaci, přičemž se oddělí frakce o bodu varu 180 °C. Destilát se extrahuje při teplotě 60 °C rozpouštědlem, jímž je směs N-methylpyrrolidonu a ethylenglykolu, za získání aromatického extraktu, z něhož se po rozdestilování získají aromatické frakce, to jest benzen, toluen a xylen. Tyto frakce se jímají v teplotních rozmezích: benzen v rozmezí 79 až 82 °C, toluen v rozmezí 109 až 112 °C a xylen v rozmezí 138 až 146 °C. Vyznačují se tímto zbarvením kyselinou sírovou podle normy ASTM D 842 + 62: benzen 1, toluen 0 + 1, xylen 1.

Pro porovnání byly izolovány pouze extrakcí a konečnou destilací za jinak stejných podmínek aromatické frakce reformátu, který nebyl předem rafinován na kationtovém iontoměníči. Výsledné frakce mají tyto charakteristiky zbarvení podle normy ASTM: benzen 5, toluen 6, xylen 3.

P ř í k l a d 2

Stabilizovaný reformát, mající destilační rozmezí 62 až 205 °C a charakterizovaný bromovým číslem 2,3, se zahřeje na teplotu 120 °C při přetlaku přibližně 0,6 MPa, jenž zaručuje, že reformát zůstává v kapalně fázi, a nechá se projít kolonou, naplněnou 25 ml sulfonového iontoměníče (Wofatit OK-80) v H⁺-cyklu, o pórovitosti přibližně 0,4 cm³/g, rychlostí 100 ml/h po dobu 100 hodin. Získá se produkt charakterizovaný bromovým číslem v rozmezí 0,04 až 0,3.

P ř í k l a d 3

Reformát se zpracuje postupem podle příkladu 1 za použití regenerovaného makropórovitého kationtového iontoměníče (Amberlyst 15). Regenerace se provádí promýváním lože kationtového iontoměníče směsí 7 objemových dílů toluenu se 3 objemovými díly methanolu při teplotě 50 °C rychlostí 2 objemy/1 objem katalyzátoru za 1 hodinu po dobu 6 hodin, načež se ložem katalyzátoru vedou při teplotě 120 °C páry toluenu v množství 4 objemy (počítáno jako kapalný uhlovodík). Reformát zpracovaný na takto regenerovaném iontoměníči se vyznačuje bromovým číslem v rozmezí 0,05 až 0,3.

P ř í k l a d 4

Frakce reformátu mající destilační rozmezí 65 až 85 °C charakterizovaná bromovým číslem 4,2 se nechá procházet ložem kationtového iontoměníče (Amberlyst 15) při teplotě 95 °C rychlostí 2 objemy/1 objem lože katalyzátoru za 1 hodinu po dobu více než 100 hodin. Reformát, uvedený ve styk s kationtovým iontoměníčem, je v kapalně fázi pod příslušným přetlakem (0,4 až 0,6 MPa). Frakce reformátu získaná jako produkt má bromové číslo v rozmezí 0,02 až 0,25.

Tato frakce se pak podrobí destilaci, při níž se oddělí podíly vroucí nad 100 °C. Získaný produkt se extraktivně destiluje za použití N-methylpyrrolidonu jakožto rozpouštědla, čímž se získá čistý benzen o bodu tuhnutí 5,4 °C a se zbarvením účinkem kyseliny sírové podle normy ASTM D 848 - 62 v rozmezí 0 až +1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání čistých aromatických uhlovodíků nebo jejich směsí ze stabilizovaného produktu reformování benzinu destilací, extrakcí, extraktivní destilací, použitými společně nebo odděleně, za použití makropórovitého iontoměniče se sulfonovými ionty, vyznačující se tím, že se stabilizovaný reformát nebo jeho frakce nejprve vede průtokovou rychlostí v rozmezí od 0,5 do 4,0 h⁻¹ ložem iontoměniče se sulfonovými ionty v H⁺-cyklu při teplotě v rozmezí od 60 do 140 °C, popřípadě za tlaku v rozmezí od 0,1 do 1,0 MPa, udržujícího reformát stále v kapalně fázi, načež se reformát nebo jeho frakce zpracuje k oddělení jednotlivých uhlovodíků.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dehtovité látky, adsorbované na makropórovitém iontoměniči se sulfonovými ionty, odstraní promýváním polárním rozpouštědlem, například nižšími alifatickými alkoholy, smíšeným s aromatickými uhlovodíky.