

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252248

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 7/12

(22) Přihlášeno 04 11 85

(21) PV 7891-85

(40) Zveřejněno 15 01 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

LEDERER JAROMÍR ing. CSc., TEPLICE v Čechách, SCHÖNGUT JIŘÍ ing. CSc.,
LITVÍNOV, FULÍN PETR ing., MEZIBOŘÍ, KRUPÍČKA MICHAEL ing.,
SOLDÁT MILOSLAV ing., SLABÝ JAN ing., LITVÍNOV

(54) **Způsob odstraňování nežádoucích olefinických látek z frakcí bohatých na benzen, toluen a xylen**

Způsob odstraňování nežádoucích olefinických uhlovodíků z uhlovodíkových frakcí bohatých na benzen, toluen a xylen před jejich destilačním rozdělením na čisté aromáty perkolací při teplotě 50 až 250 °C, tlaku 0,5 až 5,0 MPa a objemových rychlostech 0,5 až 2,5 obj./obj. h na bentonitickém aluminosilikátu s hmotnostním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 2,9 až 3,2, obsahem TiO_2 nad 3,5 % hmot., hmotnostním poměrem $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 0,8 až 1,1, obsahem vázané vody 4 až 10 % hmot. a velikostí zrna 0,1 až 5 mm.

Vynález se týká způsobu odstraňování nežádoucích olefinických látek z frakcí obsahujících vysoké koncentrace monoaromátů, které slouží k výrobě čistých aromatických uhlovodíků, zejména benzenu.

Benzen náleží k nejdůležitějším vyráběným aromatickým uhlovodíkům. Výroba benzenu z pyrolýzního benzinu, to je směsí především aromatických uhlovodíků vroucích v rozmezí 30 až 215 °C vznikajících při pyrolýze uhlovodíkových surovin, patří mezi nejrozšířenější postupy jeho výroby. Postupuje se tak, že se z pyrolýzních produktů vydělují nejtěžší podíly vroucí nad 215 °C (tzv. pyrolýzní oleje) a lehčí produkty, které se dále v etylenové jednotce rozdělují na plynné produkty a pyrolýzní benzin.

Z pyrolýzního benzinu se destilačně oddělí tzv. C₅-frakce a zbytek po destilaci se podrobuje hydrogenaci s cílem odstranění diolefinů. Někdy se takto hydrogenuje celý pyrolýzní benzin. Stabilizovaný hydrogenovaný pyrolýzní benzin se destilačně rozděljuje na tzv. BTX-frakci (benzen-toluen-xylenovou frakci) a C₉-frakci (zbytek po destilaci). Získaná BTX-frakce se poté zpracovává katalytickou hydrodealkylací při teplotách 540 až 660 °C, tlacích 3,0 až 10,0 MPa na katalyzátoru obsahující oxid chromitý na oxidu hliníovém.

Ze získaných reakčních produktů bohatých na benzen se odstraňuje vodík a nízkovroucí produkty štěpení. Tento produkt obsahuje nadále určité množství nežádoucích olefinů, které se nedají ani destilačně úplně oddělit od žádaného destilačně vydělovaného benzenu.

Jiným rozšířeným způsobem výroby čistých aromatických uhlovodíků je extrakce z jejich koncentrátů. Extrakčními činidly jsou zejména dietylpyrrolidon popřípadě jiné látky. Obvykle se extrahují směsi benzenu, toluenu a xylénů a nasycených uhlovodíků, jak jsou zastoupeny v reformátoru ropného benzinu nebo v hydrogenačně rafinovaném pyrolýzním benzinu. Jak reformátory, tak pyrolýzní benziny obsahují určité malé olefinických uhlovodíků, které se rozdělují mezi extrakt a rafinát. Úroveň rozdělení záleží na selektivitě extrakčního činidla.

Na vyrobené čisté aromatické uhlovodíky, - zejména benzen se kladou velmi přísné požadavky: zejména obsah olefinů má být extrémně nízký. Obsah olefinů se specifikuje různými kolorimetrickými nebo titračními metodami a zněčištění aromátů olefiny se udává buď bromovým indexem, nebo rafinační testy s kyselinou sírovou.

K odstraňování nežádoucích olefinů z aromatických směsí, získaných uvedenými postupy se používá nejčastěji perkolace na hlinkách - přírodních nebo syntetických. Jsou to obvykle hořečnaté alumosilikáty montmorillonitického charakteru. Obvykle se pracuje při teplotách 50 až 250 °C, tlacích, které zajišťují kapalnost perkolované frakce a objemovém zatížení 1 až 2 obj./obj. h.

Pro zajištění vysoké rafinační účinnosti a životnosti se hlinky musí speciálně upravovat, což spočívá zejména ve změně jejich složení různými chemickými postupy a následující úpravou velikosti zrna a obsahu vody. Chemické postupy spočívají zejména v působení minerálních kyselin např. HF na chemickou strukturu výchozího původního hlinitokřemičitanu s cílem zvýšení koncentrace kyselých center konečného adsorbentu. Po chemické úpravě následují další nezbytné operace - loužení, sušení a úprava velikosti zrn. Tyto úpravy mají za cíl připravit účinný adsorbent s vysokou aktivitou a životností. Tyto postupy významně prodražují výsledný produkt pro perlukaci. Přírodní hlinky s neupraveným složením vesměs vykazují nižší aktivitu a podstatně nižší životnost.

Tyto nedostatky se nyní odstraňují zjištěním, že uvedené aromatické koncentráty, z nichž se dále destilačně získávají čisté aromatické uhlovodíky - benzen, toluen a xyleny je možno kvalitně zbavovat nežádoucích olefinických uhlovodíků na hodnotu bromového čísla nejvýše 12 mg Br/100 g dle vynálezu způsobem, kdy se tyto frakce perkolují na přírodním

bentonitickém aluminosilikátu charakterizovaném hmotnostním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 3,0 až 3,4 obsahem TiO_2 nad 3,0 % hmot. hmotnostním poměrem $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ - 0,9 až 1,1 s obsahem vody 4 až 10 % hmot. a velikostí zrna 0,1 až 5 mm. Perkolace probíhá při 50 až 250 °C, tlaku 1,0 až 4,0 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 2,5 obj./obj. h.

Výhody navrhovaného postupu jsou ukázány v příkladech.

P ř í k l a d 1

a) Na bělicí hlince o oxidickém složení (% hmot.)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
64,2	15,3	3,2	0,4	0,2	1,5	0,2	0,8

velikostí zrna 0,1 až 4 mm se dosud zpracovává BTX frakce z katalytické hydrodealkylace. Jde o vysoce rafinovaný a nákladně zpracováváný výrobek vysoké ceny. Dosahuje se rafinace na bromový index vyráběného benzenu pod 10 mg/100 g benzenu. Perkolace probíhá při teplotě 180 °C, tlaku 3,0 MPa a objemové rychlosti 1 obj./obj. h.

b) Při perkolaci na běžné vysušené a rozříděné hlince (bentonit lokality Obrnice) v oxidickém složení

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
48,7	20,8	6,6	1,5	1,7	2,4	0,2	0,3

velikostí zrna 0,1 až 2 mm se dosahuje bromového indexu vyráběného benzenu 15 mg Br/100 g a kapacity 2,5 t BTX na 1 kg bentonitu. Pracovní podmínky při perkolaci jsou stejné jako při perkolaci na bělicí hlince.

P ř í k l a d 2

Přírodní bentonit upravený na obsah vody 8,4 % hm. měl následující složení (% hmot.):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
48,5	15,27	15,44	4,08	7,41	2,46	0,30	0,71	0,41

ztráta žíháním 10,39

velikost zrna 0,2 až 1 mm.

Na této čerstvé hlince byl způsobem podle vynálezu perkolován produkt katalytické hydrodealkylace pyrolýzní BTX- frakce vydělené z pyrolýzního benzinu. Perlokace probíhala při teplotě 180 °C, tlaku 3,1 MPa a různém objemovém zatížení hlínky (LHSV obj./obj. h).

Bromový index suroviny a produktu její perkolace

Surovina	Perlokát LHSV=1	Perlokát LHSV=4
36,9	3,7	16,8
vydestilovaný benzen	0,9	4,8

Kapacita bentonitu tohoto složení je 5 t BTX na 1 kg bentonitu.

P ř í k l a d 3

Shodná surovina byla perkolována na bentonitu jako v příkladě 1 během dlouhodobého pokusu. Po 250 dnech provozu ($T = 190$ °C, $p = 3,0$ MPa, LHSV = 1,0 obj./obj. h) byl z pro-

duktu perkolace získán benzen v množství 62 % vzhledem k původní BTX-frakci o čistotě 96 % hmot. s Br-indexem 3,5. Přitom samotný perkolát měl Bromový index 10,9.

V porovnání s tím produkt hydrodealkylace před perkolací měl Bromový index 36,9 a benzen vydestilovaný z neperkolovaného produktu hydrodealkylace měl Bromový index 25.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odstraňování nežádoucích olefinických látek z frakcí bohatých na benzen, toluen a xylen před jejich destilačním rozdělením na čisté aromáty, na zbytkovou hodnotu Br-indexu nejvýše 12 mg Br na 100 g perlokací těchto směsných frakcí při teplotách 50 až 250 °C, tlacích 0,5 až 5,0 MPa a objemových rychlostech 0,5 až 2,5 obj./obj. h vyznačený tím, že směs aromatických uhlovodíků se uvádí na bentonitický alumosilikát charakterizovaný hmotnostním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ - 2,9 až 3,2, obsahem TiO_2 nad 3,5 % hmot. hmotnostním poměrem $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ - 0,8 až 1,1, s obsahem vázané vody 4 až 10 % hmot. a velikostí zrna 0,1 až 5 mm.