



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 948

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 06 84
(21) PV 4272-84

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 15/02

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 12 87

(75)
Autor vynálezu

POKORNÝ PETR ing., LITVÍNOV;
KÁNE JIRÍ, MEZIBOŘI;
ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.;
TOMANOVÁ ALENA, LITVÍNOV

(54)

Způsob získávání čistých aromatických uhlovodíků C_7 , C_8 případně C_9 z katalytického reformátu

Řešením je způsob získávání čistých aromatických uhlovodíků C_7 a C_8 , případně C_9 , z katalytického reformátu po extrakci dietylenglykolem za použití perkolace na aktivní hlince a redestilace aromatické směsi s oddělováním části olefinických nečistot frakcionací a části adsorpcí a polymerací za mírných podmínek.

Vynález se týká způsobu získávání čistých aromatických uhlovodíků C_7 a C_8 , příp. C_9 z katalytického reformátu po extrakci dietylglykolem za použití perkolace na aktivní hlince a redestilace aromatické směsi s oddělováním částí olefinických nečistot frakcionací a částí adsorpcí a polymerací za mírných podmínek.

Katalytický reformát je nyní hlavním zdrojem aromatických uhlovodíků toluenu a C_8 -aromátů, případně též C_9 -aromátů. Benzen se již vyrábí převážně jinými postupy, zvl. dealkylací a/nebo disproportionací vyšších aromátů. Katalytický reformát obsahuje aromáty C_6 - C_{10} a stejné typy alkanických uhlovodíků a malé množství olefinů. Při extrakci aromátů selektivními rozpouštědly se do směsi aromátů dostává část olefinů, které jsou polárnější a znečišťují vyrobené aromáty. Existují dva technologické postupy, jimiž se aromáty zbavují těchto olefinů: katalytická hydrogenace pod tlakem na Pt- nebo Co-Mo-katalyzátorech při zvýšených teplotách a perkolace na aktivní přírodní hlince při zvýšené teplotě. První postup vyžaduje tlakovou hydrogenační aparaturu a vždy je nebezpečí přehydrogenace reformátu a ztráty aromátů. Druhý postup, prováděný obvykle v kapalně fázi při teplotě okolo $190\text{--}200^\circ\text{C}$, je jednodušší, pro reformátové suroviny však je životnost perkolační hlinky nízká, s jemně zrnitou hlinkou se obtížně manipuluje, a navíc dochází při uvedených teplotách k rozkladu zbytku glykolu a tvorbě kyselin korodujících následná destilační zařízení, kde se izolují aromáty, benzen, C_8 -aromáty a C_9 + aromáty.
toluén,

Vynález přináší zlepšení v izolaci čistých aromatů se sníženou koncentrací olefinických nečistot přešlých z reformátu do extraktu aromatických uhlovodíků získaného pomocí dietylenglykolu. Aromatický extrakt s bromovým indexem 20 až 150 mg Br/100 g se vede přímo do tří za sebou zařazených kolon s 10 až 40 patry a z hlav kolon se odvádí 0,1 až 5 % hm. destilátů společně nebo separátně mimo výrobu čistých aromatů. Čisté aromáty C_7 a C_8 se odvádějí z 2. až 6. patra druhé a třetí kolony. Alternativně se může vést extrakt před uvedenou redestilací na perkolaci jemnozrnou přírodní ^{hlínkou} při teplotách 80 až 200 °C pod tlakem 0,5 až 2,0 MPa s objemovou rychlostí 0,2 až 2,0 objemy na objem hlínky za hodinu. Při postupu redestilace se odvádí z výroby aromatů mimo alespoň část destilátu z první kolony v sérii. Destiláty se výhodně vedou do termické nebo katalytické dealkylace na benzen, případně do aromatických rozpouštědel, případně do autobenzinu. Perkolace aromatů se zařazuje do postupu jen periodicky při přestoupení bromového indexu extraktu ^{na} 35 až 50 mg Br/100 g, popř. se extrakt perkoluje trvale a teplota v reaktoru se řídí v rozmezí 80 až 200 °C a bromový index perkolovaného extraktu mezi 20 až 100 mg Br/100 g.

Z uvedeného popisu vynálezu vyplývají nové rysy proti běžnému postupu, v němž se izolační kolony pro aromáty totálně refluxují a perkolace se vede při maximální teplotě okolo 200 °C, aby se získaly prodejné produkty destilačně zbavené olefinů. Při postupu podle vynálezu slouží první kolona k oddělení větší části olefinů, které znečišťují toluen. Jeho jakost je velmi přísně sledována pomocí tzv. H_2SO_4 testu, kdy třepáním s konc. H_2SO_4 vzniká žluté zabarvení srovnávané se standardem K_2CrO_4 roztoků. To dovoluje provozovat perkolaci při nižších teplotách, a to s výhodou tak, že se udržuje limitní hodnota H_2SO_4 testu v průběhu výroby. Je to rozdíl proti obvyklému způsobu, kdy se perkolací zbavujeme zpočátku všech olefinů a hlínku je třeba vyměňovat při dosažení limitních hodnot produktu perkolace. Je nasnadě, že z nového

postupu vyplývají výhody úspory hlinky i snížení energetických nároků. V neposlední řadě se též snižuje korozita produktu, neboť zbytky glykolu se nerozkládají.

V níž uvedeném příkladu jsou všechny výhody postupu dokumentovány.

Příklad

V provozní výrobě aromatů se extrakcí reformátu s bromovým indexem okolo 1500 získávalo 50 % rafinátu s Br-indexem okolo 3000 a 50 % aromatického extraktu, jehož Br-index kolísal mezi 50 až 150 mg Br/100 g. Olefiny zbylé v aromátech dávaly 3-4krát intenzivnější zabarvení vyráběného toluenu než veškeré olefiny z reformátu při reakci s 96% H_2SO_4 .

Při běžné výrobě se extrakt obsahující 2 až 3 % benzenu, 30 až 40 % toluenu, 30 až 40 % C_8 -aromatů a zbytek C_{9+} aromatů vedl při 180 až 190 °C do perkolace, kde se při objemové rychlosti 2,0 h⁻¹ zbavoval zpočátku všech olefinů (do 5 mg Br/100 g) a při postupném stárnutí min. 20 až 30 %, kdy již vyráběný toluen byl na hranicích normy (35 mg Br/100 g a zabarvení s H_2SO_4 2-3). Redestilace aromatů ve třech kolonách se řídila tak, že destiláty se totálně refluxovaly a ze 4. pater se odebíraly benzen, toluen a C_8 -aromáty. Benzen cirkuloval zpět do suroviny a jen periodicky se odtahoval do výroby.

Zavedením vynálezu se uspořádání změnilo: teplota perkolace se snížila na 140 °C, z hlavy 1. kolony se odpouštělo 1 až 2 % hm. destilátu obsahujícího 20 až 90 % benzenu a 90 až 20 % toluenu s Br-indexem troj až pětinašobným proti produktu perkolace. V tabulce jsou porovnány údaje o obou postupech. Je patrné, že odváděním olefinů se udržoval obsah olefinů v toluenu na hodnotě až třikrát nižší než při obvyklém postupu, došlo k úspoře energie při vyhřívání a životnost perkolační hlinky se prodloužila na více než dvojnásobek.

Tabulka

241 948

Srovnání běžného postupu výroby čistých aromatů C_7 a C_8
z reformátu a způsobu podle vynálezu.

způsob	běžný		podle vynálezu	
	zač. cyklu	konec cyklu	zač. cyklu	konec cyklu
perkolace				
teplota °C	190	190	130	180
hodiny	0 až 50	650 až 700	0 až 50	1800 až 2000
extrakt-Br. index	50	50	50	50
perkolát- "-	5	25	40	40
toluen-Br. index	6	30	13	25
H ₂ SO ₄ -test	0	2	1	2
xyleny-Br. index	8	35	15	20
H ₂ SO ₄ -test	1	3 až 4	1 až 2	2 až 3

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

241 948

1. Způsob získávání čistých aromatických uhlovodíků C_7 a C_8 , příp. C_9 , z katalytického reformátu kombinací extrakce aromatické frakce dietylglykolem, příp. perkolace na aktivní hlince a redestilace, vyznačený tím, že se aromatický extrakt s bromovým indexem 20 až 150 mg Br/100 g vede přímo do tří za sebou zařazených kolon s cca 10 až 40 patry a z hlav kolon se odvádí 0,1 až 5 % hm. destilátů společně nebo odděleně mimo výrobu aromátů a čisté C_7 a C_8 aromáty se odvádějí z 2. až 6. patra druhé a třetí kolony nebo se ještě extrakt před uvedenou redestilací vede na perkolaci jemnozrnnou přírodní hlínkou při teplotách 80 až 200 °C pod tlakem 0,5 až 2,0 MPa a objemovou rychlostí 0,2 až 2,0 objemy na objem hlíny za hodinu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se destiláty odvádějí mimo výrobu aromátů alespoň z první kolony v sérii.
3. Způsob podle bodu 1 až 2, vyznačený tím, že destiláty se výhodně vedou do dealkylace na benzen, termické nebo katalytické, případně do aromatických rozpouštědel, případně do autobenzinů.
4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že se perkolace zařazuje periodicky do procesu při přestoupení bromového indexu extraktu 35 až 50 mg Br/100 g.
5. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že extrakt se perkuluje trvale a teplota v reaktoru se řídí v rozmezí 80 až 200 °C a bromový index perkolovaného extraktu mezi 20 až 100 mg Br/100 g.