

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

100389

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.12.76 (P. 194747)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.10.77

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

Int. Cl.³
C10G 25/02

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Ratajczak, Witold Tęcza, Kazimierz Zięborak,
Józef Obłój, Zygmunt Lisicki, Adam Koprowski,
Rajmund Chojnacki

Uprawniony z patentu : Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania czystych węglowodorów aromatycznych lub ich mieszanin

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystych węglowodorów aromatycznych z ciekłych produktów reformingu katalitycznego benzyn zwanych reformatami.

Ciekłe produkty reformingu benzyn, zwane reformatami składają się głównie z mieszaniny węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, ksyleny i aromaty C_9 i C_{10}) oraz węglowodorów parafinowych i izoparafinowych. W zależności od jakości surowca poddawanego reformowaniu oraz warunków procesu reformowania (typ katalizatora, temperatura procesu, ciśnienie wodoru) uzyskuje się reformaty zawierające od 50–80% wagowych węglowodorów aromatycznych i 20–50% węglowodorów niearomatycznych. Poza tym w skład produktów reformowania benzyn wchodzi również związki nienasycone w ilości około 0,5–3%, składające się głównie z węglowodorów olefinowych, cykloolefinowych i dienowych. Zawartość związków nienasyconych w reformatach charakteryzuje się zazwyczaj liczbą bromową, która w zależności od warunków procesu reformingu zmienia się w zakresie 1–5 g Br/100 g. W procesie wydzielania węglowodorów aromatycznych z produktów reformingu, obecność związków nienasyconych jest wysoce niepożądana.

Znane są dwa sposoby uzyskiwania czystych węglowodorów aromatycznych z reformatu.

W pierwszym przypadku reformat stabilizowany, to jest reformat, z którego usunięto niskowrzące węglowodory, poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, a następnie z otrzymanego ekstraktu aromatycznego usuwa się śladowe ilości związków nienasyconych. Opisane są sposoby takiej rafinacji przy zastosowaniu jako katalizatorów ziem bielących, glinokrzemianów lub kationitów na przykład: według patentu polskiego nr 86867. Jednakże przy takim postępowaniu występujące w reformacie związki nienasycone przechodzą do warstwy węglowodorów aromatycznych zanieczyszczając je oraz reagują ze stosowanym w danym procesie rozpuszczalnikiem, co prowadzi między innymi do wzrostu zużycia rozpuszczalnika i spadku jego selektywności.

Inny sposób otrzymywania węglowodorów aromatycznych z reformatu polega na wstępnym oczyszczaniu reformatu od związków nienasyconych za pomocą rafinacji ziemiemi aktywnymi lub katalitycznej hydrrafinacji, następnie reformat rafinowany poddawany jest procesowi ekstrakcji lub destylacji ekstrakcyjnej i uzyskany ekstrakt w końcu rozdestylowuje się na indywidualne węglowodory aromatyczne. Wadą tego sposobu oczyszczania

reformatu jest fakt, że wymaga on stosowania deficytowego wodoru, wysokich temperatur i ciśnień oraz kosztownych katalizatorów i skomplikowanej aparatury.

Nieoczekiwanie okazało się, że można uniknąć wymienionych niedogodności i wad sposobem według wynalazku.

Sposób oczyszczania ciekłych produktów reformingu benzyn lub ich frakcji od związków o charakterze nienasyconym według wynalazku polega na tym, że w pierwszej fazie stabilizowany reformat lub jego frakcję poddaje się w fazie ciekłej działaniu makroporowatego sulfokationitu w formie wodorowej, w temperaturze 90–130°C pod ciśnieniem 2–6 atn.

Przy kontakcie kationitu z reformatem na ziarnach katalizatora przebiegają procesy alkilacji oraz oligomeryzacji związków nienasyconych. Powstają przy tym pewne ilości wyższych pochodnych alkilowych węglowodórów aromatycznych oraz oligomery związków nienasyconych. Wszystkie trudno lotne związki wrzące powyżej 180°C pod normalnym ciśnieniem usuwa się z reformatu przez destylację po czym z destylatu wydziela się w znany sposób czyste węglowodory aromatyczne. W tym przypadku albo destylat uzyskany po oddzieleniu związków trudnolotnych poddaje się w całości destylacji ekstrakcyjnej, lub ekstrakcji i końcowej rektyfikacji, albo destylat dzieli się na frakcje. Wyodrębnia się frakcję wrzącą do 135°C (przy ciśnieniu normalnym), którą poddaje się destylacji ekstrakcyjnej lub ekstrakcji i końcowej rektyfikacji uzyskując czysty benzen i toluen natomiast pozostałą część destylatu poddaje bezpośrednio rektyfikacji wydzielając czystą frakcję ksylenową.

Podwyższenie temperatury procesu rafinacji na jonicie przedłuża okres pracy katalizatora pomiędzy kolejnymi regeneracjami. Górna granica temperatury rafinacji uwarunkowana jest wytrzymałością termiczną katalizatora jonitowego. Stwierdzono, że kationit w procesie obróbki reformatu stopniowo traci swą aktywność katalityczną między innymi w wyniku sorpcji oligomerów oraz substancji smolistych. Dlatego korzystne jest przeprowadzić okresowo jego regenerację za pomocą polarnych rozpuszczalników.

Nieoczekiwanie okazało się, że najlepsze rezultaty uzyskuje się stosując nie czyste rozpuszczalniki polarne jak np.: metanol, izopropanol, aceton lecz ich mieszaniny z węglowodorami aromatycznymi zawierające 10–60 składnika polarnego.

Korzystne jest stosowanie mieszanin regeneracyjnych, w których składnik polarny występuje w stężeniu mniejszym niż jego stężenie w mieszaninie azeotropowej, jaką tworzy on z odpowiednim węglowodorem aromatycznym. Stosowanie takich mieszanin regeneracyjnych ułatwia następnie ich odzysk oraz zmniejsza straty składnika polarnego. Katalizator można regenerować wielokrotnie.

Prowadzenie procesu według wynalazku pozwala na zmniejszenie strat rozpuszczalnika w czasie ekstrakcji lub destylacji ekstrakcyjnej reformatu. Obniża koszty inwestycyjne procesu na skutek obniżenia ciśnienia i temperatury procesu w porównaniu z procesami konwencjonalnymi. Zapewnia wysoką jakość końcowych produktów przerobu reformatu – benzenu, toluenu, ksylenów.

Przykład I. Reformat stabilizowany o zakresie wrzenia 65–195°C zawierający: 10,0% wag. benzenu, 18,9% toluenu, 3,6% etylobenzenu i 16,4% ksylenów, 7,6% wyższych aromatów oraz 43,5% niearomatów i mający liczbę bromową 1,6 g Br/100 g, ogrzany do temperatury 90°C przepuszczano pod ciśnieniem 2 atn przez kolumnę jonitową wypełnioną 25 cm³ kationitu Amberyst 15 w formie wodorowej z szybkością 50 cm³/godz. w ciągu 150 godz. Uzyskano produkt charakteryzujący się liczbą bromową 0,02–0,2 g Br/100 g. Otrzymany produkt destylowano oddzielając frakcję wrzącą powyżej 180°C. Destylat poddano ekstrakcji w temperaturze 60°C za pomocą rozpuszczalnika będącego mieszaniną N-metylopirolidonu i glikolu etylenowego uzyskując ekstrakt aromatyczny, z którego po destylacji uzyskano frakcje aromatyczne: benzenową, toluenową, ksylenową. Frakcje odbierano w zakresie temperatur: benzenowa 79–82°C; toluenowa 109–112°C; ksylenowa 138–146°C. Charakteryzowały się one zabarwieniem z kwasem siarkowym według ASTM D 848–62: benzenowa 1, toluenowa 0–1, ksylenowa 1.

Dla porównania wydzielono z reformatu nierafinowanego wstępnie na kationicie frakcje aromatyczne stosując tylko ekstrakcję i destylację końcową w tych samych warunkach. Frakcje charakteryzowały się zabarwieniem według ASTM: benzenowa 5, toluenowa 6, ksylenowa 3.

Przykład II. Reformat stabilizowany o zakresie wrzenia 62–205°C i zawierający 7,1% benzenu, 27,7% toluenu, 2,8% etylobenzenu, 30,0% ksylenów i 14,4% wyższych aromatów, oraz 18% węglowodórów niearomatycznych, charakteryzujący się liczbą bromową 2,3 g Br/100 g ogrzewano do temperatury 120°C pod ciśnieniem około 6 atn, gwarantującym utrzymanie reformatu w fazie ciekłej, przepuszczono przez kolumnę wypełnioną 25 cm³ sulfokationitu Wofatit OK-80 w formie wodorowej, mającego porowatość rzędu 0,4 cm³/g. Przepuszczano z szybkością przepływu 100 cm³/godz. przez okres 100 godzin. Uzyskano produkt charakteryzujący się liczbą bromową 0,04–0,3 g Br/100 g. Produkt destylowano na kolumnie mającej ok. 20 PT przy stosunku 0:D = 1,3:1 wydzielając frakcję wrzącą w zakresie 60–135°C i 135–150°C. Frakcję 60–135°C poddawano

ekstrakcji jak w przykładzie I. Z ekstraktu aromatycznego wydzielano destylacyjnie frakcję benzenową (79–82°C) i toluenową (109–112°C). Frakcje te dawały z kwasem siarkowym zabarwienie równe (wg ASTM D 848–62) – benzenowa 0–1, toluenowa 0–1. Pogon ekstraktu aromatycznego łączono z uprzednio wydzieloną frakcją 135–150°C, po czym poddawano powtórnej destylacji stosując 0:D = 25:1 i odbierając frakcję ksilenową w zakresie temperatur 137,5–145°C. Uzyskana frakcja zawierała 95,4% wag. ksilenów, 3,7% innych aromatów i 0,9% niearomatów i charakteryzowała się zabarwieniem z kwasem siarkowym (wg ASTM) 0–1.

Przykład III. Reformat przerabiano sposobem jak w przykładzie I, stosując regenerowany makroporowaty kationit Amberlyst 15. Regenerację prowadzono przemysławając złożę kationitu mieszaniną toluen:metanol (7:3 V/V) w temperaturze 50°C z szybkością 2 obj./obj. katalizatora na godzinę w ciągu 6 godzin, a następnie przedmuchano w 120°C parami toluenu w ilości 4 objętości (licząc na ciekły węglowodór). Reformat po obróbce na takim jonicie charakteryzował się liczbą bromową 0,05–0,3 g Br/100 g.

Przykład IV. Frakcję reformatu o zakresie wrzenia 65–85°C zawierającą: 46,0% wag. benzenu, 0,1% toluenu i 53,9% węglowodorów niearomatycznych i charakteryzującą się liczbą bromową 4,2 g Br/100 g przepuszczano przez złożę kationitu Amberlyst 15 w temperaturze 95°C z szybkością 2 obj./obj. złoża x godz. Reformat kontaktowano z kationitem w fazie ciekłej stosując nadciśnienie 4–6 atn. Frakcję reformatu przepuszczano w ciągu 100 godz. uzyskując produkt z liczbą bromową 0,02–0,25 g Br/100 g. Produkt destylowano oddzielając frakcję wrzącą powyżej 100°C. Otrzymany destylat poddano destylacji ekstrakcyjnej z użyciem N-metylopirolidonu jako rozpuszczalnika uzyskując czysty benzen charakteryzujący się temperaturą krzepnięcia 5,4°C i zabarwieniem z kwasem siarkowym według ASTM D 848–62 w granicach 0–1.

Przykład V. Frakcję reformatu o zakresie wrzenia 60–135°C zawierającą 17,2% wag. benzenu, 56,0% toluenu, 2,9% etylobenzenu, 2,2% meta- i para-ksylenów, oraz 21,7% węglowodorów niearomatycznych i charakteryzującą się liczbą bromową 2,7 g Br/100 g przepuszczano przez złożę kationitu Amberlyst XN-10-10 w formie wodorowej w temperaturze 100°C, z szybkością 1,5 obj./obj. złoża x godz. przy nadciśnieniu 3 atn. niezbędnym do utrzymania reformatu w fazie ciekłej. Frakcję reformatu przepuszczano przez złożę w ciągu 200 godzin uzyskując produkt z liczbą bromową 0,04–0,3 g Br/100 g. Produkt destylowano jednostopniowo oddzielając frakcję wrzącą powyżej 140°C. Destylat poddawano ekstrakcji jak w przykładzie I. Z uzyskanego ekstraktu aromatycznego wydestylowywano czysty benzen z temperaturą krzepnięcia 5,4°C oraz toluen zawierający powyżej 99,9% głównego składnika. Obydwa aromaty cechowały się zabarwieniem wyciągu kwaśnego wg ASTM D-848-62 w granicach 0-1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystych węglowodorów aromatycznych lub ich mieszanin ze stabilizowanego produktu reformingu benzyn na drodze destylacji, ekstrakcji, destylacji ekstrakcyjnej, stosowanych łącznie lub oddzielnie, przy użyciu makroporowatych sulfokationitów, z n a m i e n n y t y m, że reformat stabilizowany lub frakcje najpierw przepuszcza się przez złożę sulfokationitu w formie wodorowej w temperaturze 90–130°C, pod ciśnieniem 2–6 atn utrzymując stale reformat w fazie ciekłej, następnie destylacyjnie oddziela się trudno lotne związki powstałe na katalizatorze jonitowym, wrzące powyżej 180°C przy normalnym ciśnieniu, po czym z destylatu wydziela się w znany sposób czyste węglowodory aromatyczne.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że destylat uzyskany po oddzieleniu trudnolotnych związków poddaje się destylacji ekstrakcyjnej lub ekstrakcji i końcowej rektyfikacji uzyskując czyste węglowodory aromatyczne.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że z destylatu uzyskanego po oddzieleniu wysokowrzących związków wyodrębnia się frakcję wrzącą do 135°C (przy ciśnieniu normalnym), którą poddaje się destylacji ekstrakcyjnej lub ekstrakcji i końcowej rektyfikacji uzyskując czysty benzen i toluen natomiast pozostałą część destylatu poddaje się rektyfikacji wydzielając czystą frakcję ksilenową.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że substancje smoliste zasorbowane na makroporowatym sulfokationicie wymywa się rozpuszczalnikami polarnymi zmieszanyymi z węglowodorami aromatycznymi, najkorzystniej mieszaninami węglowodorów aromatycznych z niższymi alkoholami alifatycznymi.