

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 87971

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.02.74 (P. 168950)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

**MKP C10g 25/04
B01j 11/32**

**Int. Cl². C10G 25/04
B01J 21/12**

Twórcy wynalazku: Rajmund Chojnacki, Witold Tęcza, Zygmunt Lisicki,
Józef Obłój, Jacek Kwiatkowski

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

Sposób oczyszczania węglowodorów

Przedmiotem wynalazku jest sposób poprawiania jakości węglowodorów aromatycznych i parafinowych pochodzenia petro i karbochemicznego. Rozwój produkcji tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych i elastomerów powoduje wzrastające zapotrzebowanie na węglowodory głównie aromatyczne.

Jednocześnie zaostrzają się wymagania czystości surowców przeznaczonych dla syntez chemicznych. Uzyskiwane frakcje węglowodorów w zależności od pochodzenia i stosowanych technologii charakteryzują się różną czystością. Szczególnie niekorzystne jest występowanie w nich związków olefinowych i dienów, które w dalszych syntezach katalitycznych powodują szybsze zużywanie się katalizatorów przez polimeryzowanie i osadzanie się na ich powierzchni, co w konsekwencji prowadzi do powstawania koksu na powierzchni tych katalizatorów.

Jednym ze znanych sposobów oczyszczania węglowodorów aromatycznych od wymienionych zanieczyszczeń jest sposób rafinacji kwasowej i jej modyfikacje – według polskiego opisu patentowego nr 46246. Sposób ten wymaga stosowania stężonego kwasu siarkowego, co jest kłopotliwe z uwagi na bezwzględną potrzebę prawidłowego rozwiązania gospodarki ściekami oraz ograniczone możliwości zagospodarowania pozostałego, zanieczyszczonego kwasu.

Innym znanym sposobem jest stosowanie naturalnych, uszlachetnionych ziem odbarwiających typu ziemi okrzemkowej lub glinokrzemianu. W obecności tych katalizatorów z uwagi na ich nieznaczne własności kwasowe do 0,25 miliirównoważnika H⁺/g i stosunkowo niską wartość powierzchni właściwej (do 250 m²/g), proces oczyszczania węglowodorów od zanieczyszczeń o charakterze polarnym zachodzi głównie w wyniku adsorpcji fizycznej i tylko częściowo chemisorpcji. Stosowanie ziem odbarwiających stwarza ograniczone możliwości z uwagi na trudną technologicznie operację granulowania (tabletkowania) ziem i niską aktywność uzyskiwanych ziem, oraz najczęściej brak możliwości ich regeneracji.

Jak stwierdzono niedogodności tych można uniknąć, stosując do poprawiania czystości poszczególnych węglowodorów, syntetycznie „czyste” glinokrzemiany, bądź glinokrzemiany syntetyczne modyfikowane dodatkami tlenków metali jak na przykład MgO i/lub solami ziem rzadkich, charakteryzujące się znacznie rozwiniętą

powierzchnią właściwą (min. $200 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz wysoką kwasowością (minimum 0,3 milirównoważnika H^+/g), co w sposób decydujący wpływa na zwiększenie ich własności katalitycznych w porównaniu z ziemią obojętną pochodzenia naturalnego.

Cechą szczególną syntetycznych katalizatorów glinokrzemianowych o charakterze kwasowym jest to, że na ich powierzchni występują „centra kwasowe” protonowe i aprotonowe o różnej energii. W obecności tych katalizatorów proces oczyszczania węglowodorów zachodzi głównie w wyniku chemisorpcji (pierwszy etap procesu). Oddziaływanie centrów aktywnych jest na tyle silne, że powoduje dodatkowe przesunięcie symetrii ładunków w związku zaadsorbowanym, przez co utworzony związek powierzchniowy oddziałuje z następnymi cząsteczkami polarnymi (zanieczyszczeniami) w wyniku czego zachodzą procesy kondensacji i polimeryzacji (drugi etap procesu). Utworzone polimery i/lub produkty kondensacji pozostają trwale związane z powierzchnią katalizatora. Jednocześnie glinokrzemiany syntetyczne charakteryzują się możliwością stosowania wielokrotnej ich regeneracji termicznej oraz regeneracji metodą wymywania (eluowania) surowcem wsadowym w złaogodzonych warunkach temperatury i ciśnienia w stosunku do warunków procesu, jak również stosowania kilkakrotnie większego obciążenia ich surowcem w porównaniu z ziemią obojętną pochodzenia naturalnego, dla których stosuje się obciążenie surowcem nie większe jak 1,5 l/l kat. godz.

Poza tym już w trakcie procesu wytwarzania syntetycznych glinokrzemianów uzyskuje się produkt w postaci „kłęsów”, lub kulek o założonej wielkości średnicy (wymiarów). Występujące w poszczególnych frakcjach węglowodorów zanieczyszczenia typu olefin i dienów jak np. 2-penten, metyloheksen, metyloheksadien, dwumetylopenten, tiofen i jego pochodne itp. to jest związki o charakterze nienasyconym i polarnym są związane przez centra aktywne katalizatora glinokrzemianowego — ulegają polimeryzacji i zostają trwale związane z powierzchnią katalizatora.

W związku z powyższym glinokrzemiany syntetyczne stają się szczególnie przydatnym czynnikiem do zastosowania w procesie poprawiania jakości węglowodorów.

Sposób według wynalazku polega na podaniu frakcji odpowiednich węglowodorów lub ich indywidualnych przedstawicieli, do reaktora, wypełnionego katalizatorem glinokrzemianowym, w którym temperatura wynosi $80\text{--}500^\circ\text{C}$, ciśnienie $0\text{--}40 \text{ atm.}$, obciążenie katalizatora surowcem $1\text{--}10 \text{ l/l kat.godz.}$ Proces najkorzystniej prowadzi się w temperaturze $90\text{--}400^\circ\text{C}$, ciśnienia $0\text{--}35 \text{ atm}$ i obciążeniu surowcem 2 do 6 l/l kat.godz.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się produkt pozbawiony związków — zanieczyszczeń wyżej wymienionych.

Przykład I. Oczyszczanie benzenu, który charakteryzował się stopniem zabarwienia odpowiadającym wzorcowi nr 4 (według normy ASTM—D—848—62) prowadzono przy zastosowaniu glinokrzemianu syntetycznego uformowanego w kulki o średnicy 3—5 mm. Powierzchnia właściwa zastosowanego glinokrzemianu wynosiła około $420 \text{ m}^2/\text{g}$, kwasowość protonowa = 0,44 milirównoważnika H^+/g , a stosunek $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 9 : 1$. Proces oczyszczania benzenu prowadzono w fazie parowej w temperaturze $90\text{--}110^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem atmosferycznym i dla wartości obciążenia katalizatora surowcem wynoszącym 2 l/l kat.godz. Czystość uzyskiwanego produktu określona według wymogu normy ASTM—D—848—62 odpowiadała wymaganiom tej normy i odpowiadała barwie wzorca nr 1.

Przykład II. Stosując katalizator jak w przykładzie I prowadzono proces oczyszczania benzenu pod ciśnieniem 10 atm w temperaturze 450°C i obciążenia katalizatora = 6 l/l kat.godz. Czystość produktu uzyskiwanego w wyżej opisanych warunkach odpowiadała wzorcowi poniżej nr 1, według ww. normy (wzorzec Nr 0 — woda destylowana).

Przykład III. Oczyszczanie toluenu uzyskanego z instalacji rozdziału aromatów, który charakteryzował się stopniem zabarwienia odpowiadającym wzorcowi nr 5—6 (według normy ASTM D—848—62) prowadzono stosując katalizator glinokrzemianowy jak w przykładzie I. Proces oczyszczania toluenu prowadzono w fazie parowej w temperaturze $130\text{--}140^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem atmosferycznym i obciążeniu katalizatora surowcem = 2 l/l godz. Czystość uzyskanego produktu określona według wymagań normy ASTM D—848—62 odpowiadała wzorcowi Nr 1.

Przykład IV. Oczyszczanie toluenu o stopniu zabarwienia jak w przykładzie III prowadzono w temperaturze 235°C pod ciśnieniem 35 atm i obciążeniu katalizatora surowcem = $4\text{--}5 \text{ l/l kat.godz.}$ Uzyskano produkt o stopniu zabarwienia równym wzorcowi Nr 2 według wymagań normy ASTM D848—62.

Przykład V. Oczyszczanie frakcji benzen, toluen, ksyleny (BTX) uzyskanej w procesie ekstrakcji reformatu (stopień zabarwienia 5) prowadzono w obecności katalizatora jak w przykładzie I w warunkach — temperatura 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym i obciążeniu katalizatora surowcem = 2 l/l kat.godz. Uzyskano produkt pozbawiony związków olefinowych i dienów, którego barwa oznaczona według normy ASTM D—848—62, odpowiadała numerowi wzorca maksimum 2.

Przykład VI. Oczyszczanie n-heksanu prowadzono stosując katalizator jak w przykładzie I w warunkach: temperatura 100°C pod ciśnieniem atmosferycznym i obciążeniu katalizatora surowcem = 3 l/l kat.godz. Otrzymano produkt pozbawiony zanieczyszczeń typu związków olefinowych i dienowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania węglowodorów aromatycznych, parafinowych lub ich mieszanin od zanieczyszczeń typu olefin, dienów i pochodnych tiofenu przez przepuszczanie węglowodorów przez złożę katalizatora, z n a m i e n n y t y m że jako katalizator stosuje się syntetyczne glinokrzemiany czyste, bądź modyfikowane dodatkiem innych tlenków metali o kwasowości protonowej powyżej 0,3 milirównoważnika H^+ /g.kat., oraz powierzchni właściwej powyżej 250 m²/g.kat.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w temperaturze 90–450°C pod ciśnieniem 0–40 atm.