



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

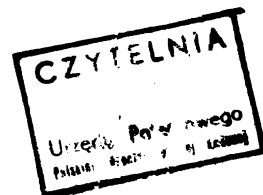
Zgłoszono: 83 06 13 (P. 2425.23)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 12 17

Opis patentowy opublikowano: 1987 07 31

Int. Cl.⁴ C07C 15/04



Twórcy wynalazku: Stanisław Bal, Tomasz Bota, Bogdan Szczepaniak,
Lucjan Wróbel, Stanisław Falkiewicz, Jan Muszyński,
Zbigniew Świderski

Uprawniony z patentu: Insytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób usuwania tiofenu z benzenu koksochemicznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania tiofenu z benzenu koksochemicznego. Zanieczyszczenie to występuje w benzenie pochodzenia koksochemicznego w stężeniach do 2000 mg/kg, obniżając jego jakość.

Szeroko rozpowszechnionym sposobem oczyszczania benzenu jest rafitacja stężonym kwasem siarkowym lub kwasem siarkowym z dodatkiem związków ułatwiających proces rafitacji, głównie alifatycznych aldehydów oraz węglowodorów nienasyconych, zawierających co najmniej cztery atomy węgla w cząsteczce, takich jak butadien, izometry pentadienu, styren, inden i inne. Zazwyczaj węglowodory te wprowadza się do układu rafinacyjnego w postaci zawierających je węglowodorowych frakcji destylacyjnych.

Mechanizm usuwania tiofenu z benzenu w procesie rafitacji z dodatkiem frakcji zawierających węglowodory nienasycone z wymienionej grupy polega na reakcji alkilacji tiofenu węglowodorami oraz na jego kopolimeracji. Reakcje te zachodzą z o wiele większą prędkością i selektywnością niż reakcja sulfonowania tiofenu. Produkty tych reakcji tiofenu posiadają znacznie wyższe temperatury wrzenia niż benzen i oddziela się je od niego destylacją rafinatu, uzyskując benzen o bardzo małej zawartości tiofenu.

Znany jest sposób usuwania tiofenu z benzenu koksochemicznego w procesie alkilacji etylenem w obecności chlorku glinu.

Wadą tej metody jest niecałkowite usunięcie siarki z oczyszczanego benzenu ze względu na to, że obok reakcji alkilacji i polimeryzacji tiofenu, których produkty można usunąć z benzenu przez destylację, zachodzi uwodornienie części tiofenu do tetrahydrotiofenu, który pozostaje w rafinacie, stanowiąc niepożądane, trudne do usunięcia zanieczyszczenie siarkowe.

Istota sposobu usuwania tiofenu z benzenu koksochemicznego w procesie alkilacji benzenu etylenem w obecności chlorku glinu polega na tym, że po rektyfikacji alkilatu poddaje się zawarty w destylacie tetrahydrotiofen sorpcji w temperaturze poniżej 50°C na glinokrzemianie bezpostaciowym o powierzchni właściwej 350-650 m²/g z naniesionymi związkami cynku w ilości 5-10% w przeliczeniu na pierwiastek a następnie poddaje się desorpcji gazem nie zawierającym tlenu lub

oczyszczonym z tetrahydrotiofenu etylobenzenem w temperaturze powyżej 100°C. Korzystnie jest otrzymywać sorbent przez nasycenie glinokrzemianu roztworem azotanu cynku a następnie wypranie w temperaturze 350-650°C.

Przykład I. Do szklanego reaktora o pojemności 50 dm³ zaopatrzonego w mieszało i węzownicę doprowadzono 20,0 kg benzenu koksochemicznego o zawartości tiofenu 650 mg/kg i 150 g AlCl₃. Przy mieszaniu roztwór podgrzano do temperatury wrzenia i dozowano 7,0 kg etylenu z szybkością 1,8 kg/h. Otrzymany alkilat zneutralizowano i po rozdestylowaniu otrzymano 13,5 kg benzenu, 9,5 kg etylobenzenu i 3,7 kg pozostałości. Benzen zawierał 150 mg/kg tetrahydrotiofenu i poniżej 1 mg/kg tiofenu, zaś etylobenzen zawierał 100 mg/kg tetrahydrotiofenu i poniżej 1 mg/kg tiofenu. Benzen otrzymany z rozdestylowania alkilatu przepuszczono w temperaturze 20°C i z prędkością 100 g/h przez adsorber o średnicy 20 mm i wysokości 670 mm wypełniony 159 g glinokrzemianu o powierzchni właściwej 390 m²/g, na którym osadzono związki cynku. Glinokrzemian posiadał postać kulek o średnicy 2-4 mm i był uprzednio nasycony roztworem azotanu cynku, wysuszony i wyprany w strumieniu powietrza w temperaturze 350°C. Ilość azotanu cynku w przeliczeniu na pierwiastek wynosiła 8% masy glinokrzemianu.

Odebrano do przebiecia tetrahydrotiofenu 5300 g benzenu, w którym nie wykryto chromatograficznie tetrahydrotiofenu. Zaadsorbowaniu uległ tetrahydrotiofen w ilości 0,8 g. Złoże sorbentu zregenerowano, przepuszczając pod ciśnieniem atmosferycznym azot w temperaturze 200°C w kierunku przeciwnym do przepływu benzenu podczas adsorpcji. Z azotu wykroplono 60 g benzenu zawierającego 0,75 g tetrahydrotiofenu. Etylobenzen uzyskany z rozdestylowania alkilatu przepuszczono przez takie samo złoże adsorpcyjne i tych samych warunkach co benzen. Odebrano do przebiecia 7200 g etylobenzenu, w którym nie wykryto chromatograficznie tetrahydrotiofenu. Zaadsorbowaniu uległ tetrahydrotiofen w ilości 0,72 g. Adsorbent regenerowano, przepuszczając pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 120°C, ciekły oczyszczony etylobenzenem w kierunku przeciwnym do przepływu etylobenzenu podczas adsorpcji. Odebrano 800 g etylobenzenu o stężeniu tetrahydrotiofenu 875 mg/kg, który zawierał 0,71 g tego związku.

Przykład II. Do szklanego reaktora, jak w przykładzie I, doprowadzono 21,0 kg mieszaniny zawierającej 14,0 kg benzenu, 7,0 kg etylobenzenu i 700 mg/kg tiofenu, a następnie dodano 200 g AlCl₃. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 80°C w ciągu 3 godzin, po czym zneutralizowano i przedestylowano, uzyskując 17,6 kg mieszaniny benzenu i etylobenzenu oraz 3,2 kg pozostałości. Destylat zawierał 90 mg/kg tetrahydrotiofenu i 2 mg/kg tiofenu. Destylat ten przepuszczono przez takie samo złoże adsorpcyjne i w tych samych warunkach co w przykładzie I. Odebrano do przebiecia 7900 g mieszaniny benzenu i etylobenzenu, w której nie wykryto chromatograficznie tetrahydrotiofenu. Ilość zaadsorbowanego tetrahydrotiofenu wynosiła 0,71 g. Adsorbent zregenerowano, przepuszczając pod ciśnieniem atmosferycznym parę wodną o temperaturze 220°C w kierunku przeciwnym do przepływu cieczy podczas adsorpcji. Po skropleniu pary i rozdzieleniu warstw uzyskano 61 g mieszaniny benzenu i etylobenzenu zawierającej 0,69 g tetrahydrotiofenu.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób usuwania tiofenu z benzenu koksochemicznego w procesie alkilacji benzenu etylenem w obecności chlorku glinu, a następnie ddestylacji prowadzącej do uzyskania destylatu zanieczyszczonego tetrahydrotiofenem powstałym z części tiofenu wprowadzonego z benzenem i pozostałości destylacyjnej zawierającej trudnolotne produkty przemian chemicznych pozostałej części tiofenu, **znamienny tym**, że zawarty w destylacie tetrahydrotiofen poddaje się sorpcji w temperaturze poniżej 50°C na glinokrzemianie bezpostaciowym o powierzchni właściwej 350-650 m²/g z naniesionymi związkami cynku w ilości 5-10% w przeliczeniu na pierwiastek, a następnie poddaje się desorpcji oczyszczonym z tetrahydrotiofenu etylobenzenem lub gazem nie zawierającym tlenu w temperaturze powyżej 100°C.