

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86 867

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.06.74 (P. 171 794)

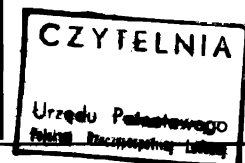
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 29.04.1978

MKP C10g 25/02
C07c 7/00

Int. Cl.² C10G 25/02
C07C 7/00



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Ratajczak, Witold Tęcza, Rajmund Chojnacki,
Józef Obłój, Kazimierz Zięborak, Zygmunt Lisicki,
Lesław Szozda, Andrzej Błoński

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

Sposób oczyszczania węglowodorów aromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania węglowodorów aromatycznych (takich jak: benzen, toluen, ksyleny i ich mieszaniny) pochodzenia petro- i karbochemicznego od śladowych ilości związków nienasyconych głównie węglowodorów olefinowych i dienowych oraz związków siarkowych.

Znane metody usuwania z węglowodorów aromatycznych związków nienasyconych i siarkowych polegają na tym, że oczyszczane węglowodory aromatyczne kontaktuje się w podwyższonej temperaturze z takimi substancjami jak: chlorek siarczyny, trójtlenek siarki, oleum lub kwas siarkowy. Warstwę węglowodorową poddaje się następnie destylacji, otrzymując czyste węglowodory, pozbawione w/w zanieczyszczeń. Główną wadą wskazanych metod jest to, że w czasie rafinacji powstają jako produkty uboczne, kwaśne smoły porafinacyjne, wymagające specjalnych metod utylizacji.

Oprócz tego stosowanie w procesie rafinacji węglowodorów aromatycznych silnie korodujących czynników, pociąga za sobą konieczność użycia aparatury wykonanej z odpornych na korozję materiałów, co znacznie podraża koszty oczyszczania.

Znane są także sposoby usuwania związków nienasyconych z węglowodorów aromatycznych przy pomocy silikażu i glinokrzemianów. W tym przypadku nie występują trudności związane z wyżej opisanym zjawiskiem korozji, jednak ze względu na niższą aktywność stosowanych katalizatorów, proces musi być prowadzony w wyższych temperaturach, a więc w fazie gazowej lub pod zwiększonym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku polega na tym, że węglowodory aromatyczne takie jak: benzen, toluen, ksyleny lub ich mieszaniny, zawierające węglowodory olefinowe i dienowe oraz śladowe ilości związków siarkowych, przepuszcza się w podwyższonej temperaturze przez złożo makroporowatego sulfokationitu (w formie wodorowej), przy czym oczyszczane węglowodory znajdują się w fazie ciekłej lub gazowej. W pierwszym przypadku odebrany produkt poddaje się końcowej destylacji, otrzymując czyste węglowodory aromatyczne nie zawierające w/w zanieczyszczeń. W drugim przypadku opuszczając reaktor węglowodory aromatyczne nie wymagają dodatkowej destylacji, gdyż już po wykropleniu w chłodnicy charakteryzują się wysoką czystością.

Sulfokationit, syntetyzowany na bazie usieciowanego polistyrenu, spełnia w opisywanym sposobie oczyszczania węglowodorów aromatycznych rolę kwasowego katalizatora. Na jego jonowymiennych centrach przebiega

cały szereg procesów polimeryzacji i polikondensacji prowadzących do przekształcenia w/w zanieczyszczeń w nielotne wysokocząsteczkowe substancje.

Silnie kwasowy charakter jonowymiennych grup zapewnia z jednej strony wysoką katalityczną aktywność jonitu, z drugiej strony makroporowata struktura stosowanego jonitu sprzyja szybkiej dyfuzji zanieczyszczeń w głąb ziarna katalizatora. Korzystnym jest również fakt, że proces rafinacji przebiegać może w fazie ciekłej, dzięki czemu powstające przy polimeryzacji nienasyconych węglowodorów produkty smołowe, wymywane są ze złoża kationitu, skutkiem czego zachowuje on swą aktywność katalityczną w ciągu długiego okresu czasu.

W przypadku rafinacji w fazie gazowej powstające produkty smołowe doprowadzają do szybszej dezaktywacji katalizatora, jednak korzystnym w tym przypadku jest fakt, że węglowodory aromatyczne opuszczające reaktor nie wymagają końcowej destylacji.

Oczyszczane według wynalazku węglowodory aromatyczne lub ich mieszaniny, cechują się wysokim stopniem czystości oraz spełniają całkowicie wymagania norm światowych na zawartość węglowodorów nienasyconych tj. charakteryzują się wg ASTM-D-848-62 zabarwieniem wyciągu kwaśnego w granicach wzorców 0-1.

Otrzymywane ubocznie podczas destylacji rafinatu produkty smołowe, mogą być bez żadnych dodatkowych operacji wykorzystane jako dodatki do olejów opałowych.

Przykład I. Przez złożo kationitu Wofatit KS-10 w formie wodorowej (wysokość złoża 30 cm) przepuszczano toluen otrzymywany w procesie ekstrakcji reformatu, zawierający takie związki jak: metylocykloheksen, metylocykloheksadien, metylofien, metylocykloheksan, dwumetylocykloheksan, N-metylopirolidon i charakteryzujący się stopniem zabarwienia wyciągu kwaśnego 5 wg ASTM-D-848-62. Toluen przepuszczano z szybkością 2 obj/obj.kat.godz. w temperaturze 60°C. Produkt z kolumny jonitowej poddano destylacji, uzyskując toluen o zabarwieniu wyciągu kwaśnego 0-1 wg ASTM-D-848-62 z wydajnością 98,5% wag.

Przykład II. Toluen pochodzenia petrochemicznego o stopniu zabarwienia wyciągu kwaśnego 5, oczyszczano podobnie jak w przykładzie I z tym, że toluen dozowano na złożo kationitu z szybkością 6 obj/obj.kat.godz. w temperaturze 105°C. Produkt z kolumny jonitowej poddano destylacji, otrzymując produkt o stopniu zabarwienia wyciągu kwaśnego 0-1 wg ASTM-D-848-62.

Przykład III. Przez złożo kationitu Wofatit KS-10 przepuszczano pary toluenu (o jakości jak w przykładzie I) ogrzane do temperatury 130°C z szybkością 2 obj/obj.kat.godz. (w przeliczeniu na objętość ciekłego toluenu). Produkt po wyjściu z kolumny jonitowej i wykrapleniu w chłodnicy wodnej charakteryzował się stopniem zabarwienia wyciągu kwaśnego 1-2 wg ASTM-D-848-62.

Przykład IV. Przez złożo kationitu jak w przykładzie I, przepuszczano benzen pochodzenia petrochemicznego ogrzany do temperatury 75°C i charakteryzujący się stopniem zabarwienia wyciągu kwaśnego 4. Produkt z kolumny jonitowej poddano destylacji uzyskując benzen o stopniu zabarwienia wyciągu kwaśnego 0-1.

Przykład V. Przez złożo kationitu jak w przykładzie I przepuszczano ksyleny ogrzane do temperatury 135°C, charakteryzujące się stopniem zabarwienia wyciągu kwaśnego 4 wg ASTM-D-848-62. Produkt z kolumny jonitowej poddano destylacji uzyskując ksyleny o zabarwieniu wyciągu kwaśnego 1.

Przykład VI. Toluen pochodzenia koksochemicznego, charakteryzuje się zabarwieniem wyciągu kwaśnego 5 oraz zawierający 0,008% wag. metylofien, ogrzany do temperatury 105°C przepuszczano przez złożo kationitu jak w przykładzie I. Produkt z kolumny jonitowej poddano destylacji, uzyskując toluen nie zawierający metylofien oraz cechujący się zabarwieniem wyciągu kwaśnego 1-2 wg ASTM-D-848-62.

Przykład VII. Mieszaninę węglowodorów aromatycznych takich jak: benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny i trójmetylobenzeny, otrzymaną w procesie ekstrakcji ciekłych produktów katalitycznego reformowania benzyn i zawierającą 1,46% wag. węglowodorów nienasyconych, ogrzano do temperatury 90°C i przepuszczano przez złożo kationitu jak w przykładzie I. Produkt z kolumny jonitowej poddano destylacji uzyskując: benzen i toluen o stopniu zabarwienia wyciągu kwaśnego 1 oraz ksyleny o stopniu zabarwienia wyciągu kwaśnego 2, według ASTM-D-848-62.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania węglowodorów aromatycznych pochodzenia petro- i karbochemicznego od związków nienasyconych i siarkowych, z n a m i e n n y t y m, że ogrzane węglowodory aromatyczne lub ich mieszaniny w fazie ciekłej lub parowej przepuszcza się przez złożo silnie kwasowego sulfokationitu w formie wodorowej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przez złożo kationitu przepuszcza się węglowodory aromatyczne w fazie ciekłej i otrzymany produkt ciekły poddaje destylacji.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przez złożo kationitu przepuszcza się węglowodory aromatyczne w fazie gazowej i oczyszczony produkt gazowy schładza się w celu wykroplenia par.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przez złożo kationitu przepuszcza się mieszaninę węglowodorów i otrzymany rafinat rozdestylowuje się, uzyskując indywidualne węglowodory aromatyczne.