



OPIS PATENTOWY

98226

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.07.75 (P. 182 339)

Pierwszeństwo: 26.08.74 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

MKP C07c 5/24

Int. Cl.² C07C 5/24

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Mobil Oil Company, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania niższych węglowodorów aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niższych węglowodorów aromatycznych a zwłaszcza benzenu, toluenu i ksylenów z aromatycznej frakcji C_9^+ przy użyciu katalizatora.

Spośród związków aromatycznych stosowanych w przemyśle największe znaczenie mają benzen, toluen i ksyleny, ze względu na zużywane ilości. Mieszanina tych związków, często oznaczana dla ułatwienia symbolem BTX, otrzymywana jest przede wszystkim z takich aromatycznych frakcji benzynowych jak produkty reformowania surowców naftowych i benzyny uzyskiwane przez piroлизę. Te pierwsze otrzymuje się na drodze obróbki benzyn otrzymywanych z ropy naftowej w obecności takich katalizatorów jak platyna osadzona na tlenku glinowym i w temperaturach, które ułatwiają odwodornienie naftenów. Benzyny piroliczne są to ciekłe produkty otrzymywane w wyniku łagodnego uwodornienia frakcji benzynowej, które ma na celu przemianę dwuolefin w olefiny bez uwodornienia pierścienia aromatycznego. Te frakcje benzynowe otrzymuje się podczas krakowania węglowodorów w obecności pary wodnej, mającego na celu produkcję etylenu, propylenu i innych.

Bez względu na źródło benzyn aromatycznych, zwykle wykonuje się ekstrakcję ciekłych węglowodorów aromatycznych przy użyciu rozpuszczalników wysokoselektywnych w stosunku do tych związków. Ekstrakcja ma na celu uzyskanie mie-

2

szaniny węglowodorów aromatycznych zawierającej benzen i jego alkilowe pochodne, które są obecne w tych benzynach. Ekstrakt ten może być następnie poddany procesowi destylacji w celu oddzielenia benzenu, toluenu i węglowodorów aromatycznych C_8 od związków wyżej wrzących. Uzyskuje się benzen i toluen o wysokiej czystości, natomiast frakcja C_8 zawierająca cenny p-ksylen jest mieszaniną wszystkich trzech izomerów ksylenu i etylobenzenu.

Znane są sposoby oddzielania p-ksylenu na drodze krystalizacji frakcjonowanej, połączonej z izomeryzacją pozostałych dwóch izomerów. Mieszaninę po izomeryzacji zawraca się do obiegu w celu wydzielania p-ksylenu. Operacja taka jest hamowana przez obecność etylobenzenu (EB). Dla uniknięcia tej niedogodności można zastosować izomerację polegającą na kontaktowaniu węglowodorów aromatycznych C_8 ubogich w p-ksylen (po zmieszaniu z wodorem) z katalizatorem platynowym osadzonym na nośniku typu krzemionka-tlenek glinowy. Oprócz izomeryzacji ksylenów następuje przemiana etylobenzenu, co zapobiega wzrostowi stężenia tego związku w obiegu separacyjno-izomeryzacyjnym.

Sposób produkcji p-ksylenu w obiegu zamkniętym z zastosowaniem izomeryzacji można wyjaśnić analizując typowy surowiec pochodzący z reformowania benzyny ciężkiej.

Surowiec taki jest mieszaniną węglowodorów aromatycznych C_8 . Jego skład i własności są następujące:

	Tempe- ratura krzepnięcia °C	Tempe- ratura wrzenia °C	Gęstość g/cm ³
etylobenzen	—95,0	136,2	0,8602
p-ksylen	13,3	138,3	0,8637
m-ksylen	—47,9	139,1	0,8661
o-ksylen	—25,2	144,4	0,8830

Podstawowym źródłem tych związków są katalitycznie reformowane benzyny i destylaty z pirolizy. Frakcje aromatyczne C_8 pochodzące z tych źródeł różnią się znacznie składem, lecz zawsze zawierają od 10 do 32% wagowych etylobenzenu w równowadze z ksylenami. Stosunki ilościowe ksylenów są następujące: 50% wagowych izomeru meta i po 25% wagowych izomerów para i orto. Skład mieszaniny izomerów aromatycznych C_8 znajdujących się w równowadze termodynamicznej, obliczony dla warunków izomeryzacji jest następujący:

Temperatura 454°C	% wagowy
etylobenzen	8,5
p-ksylen	22,0
m-ksylen	48,0
o-ksylen	21,5
Razem	100,0

Wzrost temperatury o 28°C powoduje wzrost równowagowego stężenia etylobenzenu o około 1% wagowy, zawartość o-ksylenu nie zmienia się, natomiast stężenia p- i m-ksylenu zmniejszają się o około 0,5% wagowych.

Poszczególne izomery można wyodrębnić z naturalnych mieszanin za pomocą odpowiednich metod fizycznych. Etylobenzen wyodrębnia się na drodze destylacji frakcjonowanej, jednakże jest to operacja kosztowna. Również o-ksylen można wyodrębniać przez destylację frakcjonowaną i ten sposób stosuje się w skali przemysłowej. Z mieszaniny izomerów p-ksylen wydziela się na drodze frakcjonowanej krystalizacji.

Wzrost przemysłowego zużycia p- i o-ksylenu spowodował zainteresowanie izomeryzacją innych węglowodorów aromatycznych C_8 prowadzącą w kierunku uzyskania mieszaniny równowagowej i zwiększenia w ten sposób wydajności pożądanych ksylenów.

Proces izomeryzacji prowadzony jest w połączeniu z produkcją lub rozdziałem ksylenów. Surową mieszaninę węglowodorów aromatycznych C_8 wprowadza się do dwustopniowej instalacji produkcyjnej w której resztkowe ilości izomerów opuszczające stopień separacyjny wprowadza się do izomeryzatora. Węglowodory aromatyczne C_8 powstałe w procesie izomeryzacji zwracane są do stopnia separacyjnego. Skład substratów wprowadzonych do izomeryzatora zależy od składu surowej mie-

szaniny węglowodorów aromatycznych C_8 wprowadzanej do układu i od sprawności separatora i izomeryzatora.

Izomeryzator w najprostszym przypadku jest to pojedynczy reaktor do reformowania katalitycznego. Podobnie jak w procesie reformowania, katalizator zawiera małą ilość platyny a reakcję prowadzi się w atmosferze wodoru.

Licencjonodawcy zalecają następujące warunki prowadzenia procesu izomeryzacji:

ciśnienie w reaktorze	od 12,3 do 15,8 atm
temperatura przy wlocie do reaktora	443 do 482°C
ciepło reakcji	zerowe
szybkość przestrzenna w przeliczeniu na ciecz	od 0,6 do 1,6 objętości (objętość) godzinę
Liczba reaktorów o przepływie z góry do dołu	1
wysokość złoża katalizatora	od 3,4 do 6,4 m
gęstość katalizatora	0,6087 g/cm ³
stopień cyrkulacji wodoru	od 7,0 do 14,0 moli na mol surowca węglowodorowego

maksymalny spadek ciśnienia na warstwie katalizatora 1,4 atm

Zgodnie z zalecanymi warunkami prowadzenia procesu wraz z węglowodorami aromatycznymi C_8 do reaktora wprowadza się odpowiednią ilość wodoru. W celu zwiększenia zdolności przerobowej instalacji można zmniejszyć ilość cyrkulującego wodoru, jednak w konsekwencji powoduje to zwiększenie szybkości dezaktywacji katalizatora. Dezaktywacja katalizatora spowodowana jest osadzaniem się na nim substancji żywiczno-kokso- wych. Gdy aktywność katalizatora spadnie poniżej pożądanego poziomu konieczne jest zregenerowanie go przez wypalenie koksu. Typowy, zalecany przez projektantów cykl pracy izomeryzatora zaczyna się w temperaturze 454°C, która następnie wzrasta do wartości potrzebnej do podtrzymywania biegu reakcji izomeryzacji. Gdy temperatura podniesie się do 482°C izomeryzator zostaje wyłączony z obiegu a następnie regeneruje się katalizator poprzez wypalenie osadzonego na nim koksu.

Typowy surowiec wprowadzony do izomeryzatora zawiera 17% wagowych etylobenzenu, 65% wagowych m-ksylenu, 11% wagowych p-ksylenu i 7% wagowych o-ksylenu. Stan równowagi termodynamicznej zmienia się nieznacznie wraz z temperaturą. Celem pracy izomeryzatora jest doprowadzenie substratów do stanu jak najbardziej zbliżonego do stanu równowagi, w czasie na tyle ograniczonym, aby nie następowało nadmierne krakowanie i dysproporcjonowanie.

Etylobenzen reaguje poprzez etylocykloheksan do dwumetylocykloheksanów, które z kolei pozostają w stanie równowagi z ksylenami. Równoległe zachodzą inne współbieżne reakcje jak: reakcja dysproporcjonowania etylobenzenu do benzenu i dwetylobenzenu, hydrokrakowanie etylobenzenu do etanu i benzenu oraz hydrokrakowanie alkilo-

cykloheksanów. Szybkość ustalania się stężenia równowagowego etylobenzenu w mieszaninie węglowodorów aromatycznych C_8 zależna jest od efektywnego czasu zetknięcia. Decydujący wpływ na ustalenie się stanu równowagi ma ciśnienie cząstkowe wodoru, natomiast zmiany temperatury w warunkach prowadzenia izomeryzacji (od 443 do 482°C), wpływają nieznacznie na szybkość zbliżania się zawartości etylobenzenu do stężenia równowagowego.

Względny ubytek etylobenzenu liczony w stosunku do produktów o innym ciężarze cząsteczkowym odpowiada stopniowi zbliżania się do stanu równowagi wyrażonemu w procentach. Produkty, które tworzą się z etylobenzenu zawierają nafteny o co najmniej 6-ciu atomach węgla w cząsteczce, benzen będący produktem krakowania, benzen i węglowodory aromatyczne C_{10} pochodzące z reakcji dysproporcjonowania i związki inne niż węglowodory C_8 . Jako produkty uboczne tworzą się także węglowodory C_5 i lżejsze produkty.

Trzy ksyleny izomeryzują znacznie bardziej selektywnie niż etylobenzen, przy czym szybkości izomeryzacji tych związków różnią się między sobą i stąd szybkość ustalania się stanu równowagi zmienia się znacznie w zależności od składu surowca.

Stopień przemiany ksylenów w produkty o innym ciężarze cząsteczkowym zależy od czasu kontaktowania. Produkty uboczne zawierają nafteny, toluen, węglowodory aromatyczne C_9 , węglowodory C_7 i lżejsze produkty hydrokrakowania.

Stwierdzono, że szybkość spadku aktywności katalizatora jest wprostproporcjonalna do stężenia etylobenzenu, w stanowiącej surowiec mieszaninie węglowodorów aromatycznych C_8 . Spadek aktywności katalizatora lub jego trwałość można zatem regulować zawartością etylobenzenu w mieszaninie wprowadzonej do reaktora i stopniem cyrkulacji wodoru tak, aby przy użyciu dowolnego surowca zawierającego węglowodory C_8 otrzymać żadaną ilość ksylenów, zachowując jednocześnie odpowiednią żywotność katalizatora.

W przypadku produkcji ksylenów w obiegu zamkniętym, etylobenzen jest niepożądanym składnikiem surowca ze względu na swoje właściwości, jednak jest tolerowany z powodu bardzo wysokich kosztów izolowania go z mieszaniny węglowodorów aromatycznych C_8 . Surowce zasadniczo wolne od etylobenzenu otrzymuje się w takich reakcjach jak transalkilowanie węglowodorów aromatycznych zawierających wyłącznie podstawniki metylowe. Toluenu może reagować ze sobą (specjalne reakcje transalkilowania nazywa się czasami dysproporcjonowaniem) lub w znany sposób z trójmetrylobenzenem.

Reakcje transalkilacji pozwalają na wykorzystanie wyżej wrzących węglowodorów aromatycznych wydzielanych z produktów reformowania obok BTX. Toluenu może reagować z trójmetrylobenzenami tworząc ksyleny. Reakcje te można wykorzystać również przy przerobie wysokowrzących węglowodorów aromatycznych tworzących się w

reakcjach ubocznych w takich operacjach jak izomeryzacja ksylenów.

Powszechnie stosowane metody pozwala na wytwarzanie BTX dla potrzeb przemysłu chemicznego na drodze usuwania lekkich węglowodorów aromatycznych z zasobów benzynowych przemysłu paliw naftowych. Jest to niekorzystne, szczególnie w zakresie wzmoczonych dążeń w kierunku oczyszczania atmosfery na drodze ograniczenia wydzielania łożowiu i węglowodorów z silników spalania używanych do napędu pojazdów samochodowych.

Szczególnie duże ilości nie spalonych węglowodorów wydzielane są podczas ruszania przy nierozgrzanym silniku, gdy pracuje on w temperaturze niższej od zaprojektowanej. Zostało stwierdzone, że zastosowanie bardziej lotnego paliwa silnikowego pozwala na redukcję emisji węglowodorów w okresie rozgrzewania silnika. W dodatku, ustawowe rozporządzenia ograniczają i w przyszłości zabraniają stosowania alkilowych związków łożowiu jako dodatków przeciwstukowych, wymagając aby odpowiednia liczba oktanowa paliwa silnikowego była wynikiem zwiększonej zawartości węglowodorów o wysokiej liczbie oktanowej.

Efektom tych dążeń w dostosowaniu składu paliwa silnikowego do potrzeb ochrony środowiska jest wzrost zapotrzebowania na lekkie węglowodory aromatyczne zwiększające lotność i liczbę oktanową benzyn silnikowych. Obecne sposoby produkcji BTX dla przemysłu chemicznego są sprzeczne z potrzebami przemysłu paliw silnikowych z powodu usuwania z surowca paliwowego lekkich węglowodorów aromatycznych koniecznych dla uzyskania mieszanek benzynowych.

Wiadomo, że kwaśne zeolity bardzo skutecznie wpływają na przebieg reakcji dysproporcjonowania alkilowanych węglowodorów aromatycznych (patrz Frillette i inni w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3506731, Wallace i inni w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3808284 i Inoue i inni w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3671602). Później wykazano, że cięższe węglowodory aromatyczne jak np. trójmetrylobenzeny mogą ulegać reakcji dysproporcjonowania do BTX i węglowodorów aromatycznych zawierających co najmniej 10 atomów węgla w cząsteczce, oznaczane dalej „węglowodory aromatyczne $C_{10}+$ ”. W produktach przeważają te ostatnie związki wrzące w temperaturze ponad 177°C, co jest górną granicą albo przewyższa górną granicę temperatur wrzenia benzyn. Produkty te ponadto są mało przydatne lub bezwartościowe jako surowce dla przemysłu chemicznego.

Zrozumiałe jest, że w tej sytuacji zaistniała potrzeba opracowania procesu, który zaspokoiliby zapotrzebowanie na BTX ograniczając usuwanie tych związków z produktów używanych do wykonywania mieszanek benzynowych.

Potrzeby te spełnia sposób według wynalazku, który w swojej korzystnej postaci polega na takiej modyfikacji operacji przeróbki ropy naftowej, która umożliwi wydzielenie z reformatu frakcji węglowodorów zawierających co najmniej 9 atomów

węgla w cząsteczce, oznaczanych dalej „węglowodory C_9^+ ”, z przeznaczeniem jej do otrzymywania BTX, pozwalając na użycie lżejszych frakcji reformatu do sporządzania mieszanek paliwowych. W sposobie tym frakcje o dużej lotności i wysokiej liczbie oktanowej przeznaczone są do benzyny. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania BTX z alkilobenzenów zawierających co najmniej 9 atomów węgla w cząsteczce na drodze kontaktu w obecności wodoru ze specjalnymi kwaśnymi katalizatorami zeolitowymi, opisanymi poniżej.

Wysokowraczące węglowodory aromatyczne C_9^+ ulegają przemianie do BTX w obecności katalizatora o właściwościach kwaśnego zeolitu typu ZSM-5, ZSM-12 lub ZSM-21. Zachodzące reakcje nie jest prostą dealkilacją, co wynika z faktu, że powstałe produkty uboczne zawierają duże ilości parafin o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce niż mają je boczne alkilowe łańcuchy w związkach aromatycznych wprowadzonych z surowcem.

Proces sposobem według wynalazku prowadzony jest w temperaturze 288–538°C, pod ciśnieniem 7–141 atm, w atmosferze wodoru i w ilości 0,5–10 moli na mol węglowodoru zawartego w substracie. Ponieważ korzystne katalizatory są kompozycjami zeolitów ze względnie obojętnym porowatym nośnikiem szybkość przestrzenną najlepiej jest odnieść do wagi zeolitu zawartego w katalizatorze. Oparte na tym założeniu wagowe godzinowe szybkości przestrzenne, wystarczające do prowadzenia procesu, zawierają się między 0,5 a 200 godzin⁻¹.

Surowiec dla korzystnego sposobu produkcji BTX (podczas której otrzymuje się benzynę o dobrej lotności i wysokiej liczbie oktanowej frakcji właściwej oraz niskiej zawartości frakcji ciężkiej), oznaczony jest skrótem „reformat C_9^+ ”. Jak dobrze wiadomo, przy rafinacji ropy naftowej pojęcie to normalnie nie oznacza frakcji wolnej od substancji lżejszych. Rozdzielanie frakcji w rafinerii ropy naftowej jest względnie niedokładne, ponieważ zadaniem jej jest produkcja destylatów i pogonów o określonych granicach temperatur wrzenia. Sposób według wynalazku może być realizowany przy użyciu typowego wyposażenia rafinerii nafty i dlatego obejmuje „zgrubne” frakcjonowanie. Termin reformat C_9^+ używany dalej, oznacza frakcję reformatu, który zawiera największą ilość węglowodorów aromatycznych C_9 i zasadniczo wszystkie cięższe węglowodory aromatyczne obecne w reformacie. Reformat C_9^+ zawiera przeważnie 20% wagowych ksilenów lub mniej.

Frakcja ciężka przeznaczona do przeróbki sposobem według wynalazku zawiera bardzo mało węglowodorów alifatycznych, co jest charakterystyczną cechą reformowania katalitycznego. Bardzo dużą część atomów węgla zawartych w połączeniach alkilowych stanowią atomy tworzące podstawniki alkilowe w pierścieniach aromatycznych. Przeważająca ilość bocznych łańcuchów redukuje się do grup metylowych. W typowym ciężkim reformacie znajdują się ograniczone ilości grup etylowych a także trochę grup propylowych i buty-

lowych. Dłuższych łańcuchów alkilowych jest tak mało, że można ich nie brać pod uwagę. Podstawowymi reakcjami jakie zachodzą w układzie są reakcje przegrupowywania i usuwania grup metylowych oraz usuwanie niewielkiej ilości dłuższych alkilowych łańcuchów bocznych występujących w surowcu.

Z biegiem przemiany, redukcja wyższych alkilowanych węglowodorów aromatycznych, powoduje z konieczności wytwarzania węglowodorów alifatycznych. Nieoczekiwanie stwierdzono, że związki alkilowe zawarte w produktach reakcji w przeważającej części mają dłuższe łańcuchy od podstawników, w pierścieniach związków zawartych w surowcu. Ta cecha charakterystyczna jest niezmiernie cenną dla procesu prowadzonego w atmosferze wodoru, jakim jest sposób według wynalazku. Zaleca się stosowanie nadmiaru wodoru. W celu uzyskania najwyższych efektów ekonomicznych, wódór oddziela się od produktu i następnie zwraca do reaktora. Metan, który trudno jest usunąć z wodoru bez specjalnych kosztownych urządzeń zamrażalniczych, ma tendencję do gromadzenia się w wodorze obiegowym i dlatego w celu utrzymania odpowiedniej czystości wodoru wymagane jest usuwanie części strumienia cyrkulującego. W innych procesach z zastosowaniem wodoru jak np. w reformowaniu katalitycznym usuwana z cyrkulacji części strumienia ma wartość wyłącznie jako paliwo. W sposobie według wynalazku w znacznej mierze zapobiega się takiemu obniżeniu wartości wodoru poprzez uzyskanie niskiego stężenia metanu na wylocie reaktora.

Pomimo, że dla tego sposobu zalecanym przemysłowym surowcem jest reformat C_9^+ , można oczywiście wykorzystać również inne źródła surowca bogatego w węglowodory aromatyczne zawierające co najmniej 9 atomów węgla w cząsteczce, w tym przede wszystkim metylo- i etylobenzyny. Jednym z tych źródeł jest benzyna otrzymywana przy produkcji etylenu.

Stwierdzono dalej, że zawartość w produkcie węglowodorów alifatycznych, wrzających w tym samym zakresie temperatur co BTX jest równa zeru, co zapewnia wysoką czystość produktów aromatycznych.

Korzystne postacie wynalazku zilustrowane są schematami przedstawionymi na rysunkach, w których:

- na rysunku fig. 1 przedstawiono schemat technologicznej instalacji do wytwarzania paliwa silnikowego i BTX według wynalazku.
- rysunek fig. 2 zawiera schemat technologiczny otrzymywania BTX na drodze zetknięcia reformatu C_9^+ z kontaktem altywnie katalizującym reakcje izomeryzacji.
- rysunek fig. 3 składa się z trzech schematów technologicznych zamieszczonych dla celów porównawczych:
 - schemat A przedstawia tradycyjny sposób wytwarzania BTX;
 - schemat B ilustruje zastosowanie sposobu według wynalazku w celu otrzymania maksymalnej ilości BTX;

na rysunku C przedstawiono uproszczony schemat rysunku fig. 1.

Jak stwierdzono, katalizatorami w sposobie według wynalazku są specjalne zeolity. Do zeolitów typu ZSM-5 zalicza się zeolit ZSM-5 przedstawiony w opisie patentowym USA nr 3702886 z dnia 14 listopada 1972 roku i zeolit ZSM-11 opisany w patencie USA nr 3709979 z dnia 7 stycznia 1973 roku oraz ich odmiany. Zeolit ZSM-12 opisany jest w zgłoszeniu patentowym RFN nr 2213109.

Zeolit syntetyczny typu ZSM-21 wykonuje się zwykle w następujący sposób: najpierw przygotowuje się pierwszy roztwór zawierający 3,3 g glinianu sodowego (41,8% Al_2O_3 , 31,6% Na_2O i 24,9% H_2O), 87,0 g wody oraz 0,34 g NaOH (50% wodnego roztworu). Z pierwszego, po dodaniu 18,2 g piroolidyny otrzymuje się drugi roztwór. Do tego roztworu dodaje się 82,4 g krzemionki koloidalnej zawierającej 29,5% SiO_2 i 70,5% H_2O . Całość miesza się tak długo aż powstanie jednorodny żel.

Poniżej podano stosunki molowe składników żelu:

R^+		M oznacza jon sodowy
$\text{R}^+ + \text{M}'$	0,87	R oznacza jon pirolidyniowy
OH^-		nie zawiera żadnych jonów
SiO_2	0,094	OH^- z pirolidyny
H_2O		nie zawiera żadnych jonów
OH^-	210	OH^- z pirolidyny
SiO_2		
Al_2O_3	30	

Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 276°C przez 17 dni. W tym czasie następuje całkowita krystalizacja. Krystaliczny produkt oddziela się od roztworu na drodze sączenia a następnie przemycia wodą w sposób ciągły przez 16 godzin.

Analiza rentgenowska krystalicznego produktu wykazała kryształy, których obraz dyfrakcyjny przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

d (Å)	I/I ₀
9,5±0,30	bardzo dużą
7,0±0,20	średnia
6,6±0,10	średnia
5,8±0,10	mała
4,95±0,10	mała
3,98±0,07	duża
3,80±0,07	duża
3,53±0,06	bardzo duża
3,47±0,05	bardzo duża
3,13±0,05	mała
2,92±0,05	mała

Na podstawie analiz chemicznych ustalono następujący skład krystalicznego produktu:

Składnik	Procent wagowy	Stosunek molowy względem Al_2O_3
N	1,87	—
Na	0,25	—
Al_2O_3	5,15	1,0
SiO_2	90,7	29,9
N_2O	—	1,54
Na_2O	—	0,11
H_2O	—	9,90

Powierzchnia właściwa krystalicznego produktu kalcynowanego przez 16 godzin w temperaturze 538°C oznaczona metodami fizycznymi wynosi 304 m²/g. Próby adsorpcji dały następujące wyniki:

Związek adsorbowany	Procent wagowy
cykloheksan	1,0
n-heksan	5,4
woda	9,0

W celu oznaczenia pojemności sorpcyjnej, zważoną próbkę zeolitu ogrzewano do temperatury 600°C i utrzymano w tej temperaturze tak długo aż przestawały wydzielać się tlenki azotu. Następnie zeolit chłodzono i poddawano próbie na sorpcję, która dla wody trwa 12 minut, a dla węglowodorów 20 minut.

Zeolit ZSM-21 jest przedmiotem zgłoszenia we Francji za Nr 74-12078.

Te nowe katalizatory charakteryzuje bardzo dobra stabilność jak również bardzo wysoka aktywność i selektywność w wielu reakcjach z udziałem węglowodorów.

Katalizator o specjalnych własnościach, nadający się do stosowania w tym wynalazku, jest zeolitem typu ZSM-5, który został opisany w omawianych patentach USA nr 3702886 i nr 3709979 oraz typu ZSM-12 opisanych w zgłoszeniu patentowym RFN nr 2213169, odkrycia których są zalegalizowane tymi dokumentami. Wynalazek przewiduje także zużycie zeolitu typu ZSM-21 opisanego powyżej. Najbardziej aktywnymi formami nadającymi się do omawianego zastosowania są takie, w których przestrzeń kationowa zajęta jest w całości lub częściowo przez protony.

Formy takie nazywa się czasami „formami kwasowymi”. Jak opisano w w/w patentach USA i w zgłoszeniu patentowym RFN, formę kwasową uzyskuje się przez wypalanie organicznych kationów. Protony można również wprowadzać na drodze wymiany zasadowej z kationami amonowymi lub amoniowymi a następnie przez rozkład amonu lub podstawionego kationu amonowego na drodze kalcynowania.

Pożądane jest aby katalizator zawierał również metal mający zdolność do uwodornienia, jak np. metale ósmej grupy układu okresowego pierwiastków, jak również chrom, tantal, wolfram, wanad, złoto i tym podobne, które powodują zwiększoną selektywność katalizatora w stosunku do benzenu, w wyższych obszarach przewidywanego zakresu temperatur. Zalecanymi do tych celów metalami

są nikiel i kobalt. Mogą one być wprowadzone na drodze wymiany zasadowej bądź przez impregnację. Ogólnie biorąc, można dobrać taki metal, który będzie odpowiedni do przewidywanej temperatury reakcji. W temperaturach powyżej 427°C można użyć platyny, która w tych warunkach sprzyja odwodornieniu pierścieni benzenowych. W niższych temperaturach platyna powoduje nasycenie pierścienia i rozkład produktu. W tych niższych temperaturach można użyć z powodzeniem niklu.

W celu zapewnienia odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej katalizatora, zeolit nanosi się na nośnik porowaty, najlepiej na tlenek glinowy.

Metal uwodorniający można nanieść po wprowadzeniu zeolitu na nośnik. Jego zasadnicze właściwości objawiają się wyłącznie w pobliżu zeolitu, a przede wszystkim wewnątrz samej cząsteczki.

W przypadku użycia katalizatorów w sposobie według wynalazku temperatury różnią się w zależności od zaprojektowanych parametrów technicznych instalacji i zawierają się w granicach 288–538°C. Stosowane ciśnienia mogą być także w pewnym stopniu podyktowane przez wymagania techniczne instalacji i wahają się od 7 do 141 atn.

Ogólnie, należy dobrać taką temperaturę, która odpowiada wymaganiom ekonomicznym stosownie do miejsca i czasu. Powszechnie wiadomo, że wyższe temperatury powodują wzrost wydajności benzenu. W tablicach 4 i 6 podano szczegółowe dane dla różnych temperatur. W oparciu o te dane w zależności od wybranej temperatury można używać albo maksymalną ilość benzenu albo ksylenów.

W tym aspekcie należy ponownie zaznaczyć, że temperatura reakcji zależy od rodzaju metalu uwodorniającego, jeżeli w ogóle katalizator zawiera jakiś metal. W wielu dawnych znanych procesach przeróbki węglowodorów aromatycznych z użyciem katalizatorów stosowano metal z grupy platynowców. Są to katalizatory o dużej zdolności uwodornienia. W temperaturach znacznie poniżej 427°C uwodornienie pierścienia powoduje rozkład większości produktu, tym większy im niższa jest temperatura. W wyższych temperaturach, stan równowagi termodynamicznej sprzyja trwałości pierścienia benzenowego. Omawiane katalizatory są efektywne w połączeniu z takimi metalami jak nikiel. Powoduje on nieznaczne uwodornianie pierścienia w niższych temperaturach, które mogą tu występować. Ogólnie, w przypadku tego wynalazku zaleca się użycie katalizatorów z metalem o niższym potencjale, w celu umożliwienia elastycznego stosowania temperatury, co w konsekwencji pozwoli na uzyskanie dużego przerobu.

Szybkość przestrzenną oblicza się w odniesieniu do aktywnego komponenta zeolitowego typu ZSM-5, ZSM-12 lub ZSM-21. W przypadku katalizatora składającego się z 65% wagowych zeolitu ZSM-5 i 35% wagowych tlenku glinowego, szybkość przestrzenną oblicza się w odniesieniu do tych 65% aktywnego zeolitu. Może ona wahać się

od 0,1 do około 200 godz.⁻¹ w odniesieniu do wagi, przy czym zaleca się szybkość od 0,5 do 10 godz.⁻¹.

Proces wymaga obecności wodoru. W celu ograniczenia do minimum obciążenia kompresorów, wymienników ciepła itp., zaleca się stosowanie możliwie najmniejszych ilości wodoru wraz z odpowiednią szybkością i selektywnością przemiany wobec katalizatora o wymaganej żywotności. Ilość wodoru dodawanego do wsadu wynosi od 0,5 do 10 moli na mol węglowodorowego surowca.

Intensywność reakcji jest funkcją zarówno temperatury jak i szybkości przestrzennej. Nadmierna intensywność może spowodować nadmierne krakowanie surowca. Niedostateczna intensywność powoduje tworzenie się węglowodorów aromatycznych C₁₀⁺ na drodze reakcji dysproporcjonowania węglowodorów aromatycznych C₉⁺ (patrz przykład I). Tak więc, te dwa parametry muszą być dostosowane wzajemnie, i tak np. stosowanie niższych szybkości przestrzennych z założonego zakresu, będzie powodowało obniżenie temperatury reakcji i na odwrót.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Istota wynalazku mającego na celu przemianę alkilowanych węglowodorów aromatycznych, zawierających przede wszystkim podstawniki metylowe i etylowe najlepiej widoczna jest w porównaniu z przebiegiem reakcji n-propylobenzenu w obecności katalizatora stosowanego

Tablica 2

Surowiec	n-propylobenzen	
	doświadczenie 1	doświadczenie 2
Warunki reakcji		
temperatura (°C)	316	371
ciśnienie (atn)	28,1	28,1
wagowa, godzinowa, szybkość przestrzenna (godz. ⁻¹)	7,5	22,5
H ₂ /HC	3/1	3/1
Wydajność		
stopień przemiany węglowodorów C ₉ (% wagowy)	76	91
bilans materiałowy (%)	98	101
Produkty (% wagowe)		
węglowodory C ₁ +C ₂	0,2	0,4
" C ₃	4	7
" C ₄	6	8,5
węglowodory parafinowe C ₅ ⁺	4	5
benzen	38	45
toluen	2	4
ksyleny	4	9
węglowodory aromatyczne C ₉	24	9
węglowodory aromatyczne C ₁₀ ⁺	18	12

w tym wynalazku. Użyty katalizator zawierał 65% zeolitu typ ZSM-5 w formie kwasowej na nośniku z tlenku glinowego. Wykonano dwa doświadczenia w różnych warunkach. Szybkości przestrzenne podane w tablicy 2 odnoszą się w obu przypadkach do wagowej zawartości zeolitu. Wybrany surowiec zmieszano z wodorem w stosunku molowym, który oznaczono w tablicy 2 symbolem „H₂/HC”. Wydajności produktów i produktów ubocznych obliczono dwoma sposobami podano w tablicy 2.

Wśród danych z tablicy 2 szczególnie interesujące są względnie wysokie wydajności węglowodorów parafinowych zawierających co najmniej 4 atomy węgla w cząsteczce oraz wydajności metylobenzenów tzn. toluenu i ksylenów. W wyniku dealkilacji surowca powinien powstać propan i benzen. W rezultacie krakowania bocznych łańcuchów składających się z trzech atomów węgla mogły tworzyć się toluen i ksyleny i równoważne ilości metanu, etanu lub obu tych związków, lecz wydajność węglowodorów zawierających 1 i 2 atomy węgla w cząsteczce jest bardzo mała.

Otrzymany BTX nadaje się do frakcjonowania w celu uzyskania żądanych wartościowych produktów o niskiej zawartości etylobenzenu, co ułatwia wyodrębnianie pożądaných izomerów ksylenu. Niedogodnością jest wysoka wydajność węglowodorów aromatycznych C₁₀+ spowodowana reakcją dysproporcjonowania zachodzącą w tych łagodnych warunkach.

Uboeczne produkty parafinowe zawierają w przeważającej mierze więcej niż 2 atomy węgla w cząsteczce, stąd mają większą wartość niż gaz opałowy. Propan jest podstawowym składnikiem gazu płynnego, podczas gdy butan i cięższe substancje są składnikami benzyny.

Przykład II. Poprzedni przykład nie ilustruje istoty wynalazku w pełni z powodu zastosowania jednoskładnikowego surowca, którym był węglowódor aromatyczny C₉ z długim łańcuchem bocznym. Szczególnie wyraźne różnice widoczne są w przypadku, gdy surowcem do stosowania wynalazku jest frakcja otrzymywana z instalacji przemysłowych. Frakcja węglowodorów C₉+ stanowiąca pozostałość z przemysłowej produkcji BTX z reformatu, zawiera nieco ksylenu lecz zasadniczo wolna jest od niżej wrzących węglowodorów aromatycznych C₈ to jest od etylobenzenu. Przeważające w niej węglowodory C₉ mogą zawierać trójmetylobenzeny, metyloetylobenzeny i nieco propylobenzeny. Taka typowa frakcja zawierająca 10% wagowych ksylenów, 69% wagowych węglowodorów aromatycznych C₉ i 21% wagowych węglowodorów aromatycznych C₁₀+ była surowcem w reakcji konwersji wobec katalizatora składającego się z 65% wagowych zeolitu typu ZSM-5 w formie kwasowoniklowej i 35% wagowych tlenku glinowego stanowiącego nośnik. Katalizator zawierał 0,6% wagowych niklu. Warunki reakcji oraz uzyskane wydajności przedstawiono w tablicy 3.

Należy odnotować wysoką wydajność wartościowego propanu i wyraźny wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych C₈ w produktach reakcji, przy małej ilości etylobenzenu.

Tablica 3

Surowiec	Węglowodory aromatyczne C ₉ + pochodzące z reformowania
Warunki reakcji	
temperatura (°C)	371
wagowa godzinowa szybkość przestrzenna (godz. ⁻¹)	42,2
H ₂ /HC	1,0
4/1	
Wydajność	
stopień przemiany węglowodorów C ₉ + (% wagowy)	65
bilans materiałowy (%)	99
Produkty (% wagowy)	
węglowodory C ₁ + C ₂	1,5
węglowodory C ₃	10
węglowodory C ₄	2
węglowodory parafinowe C ₅ +	—
benzen	4
toluen	19
etylobenzen	2
ksyleny	29
węglowodory aromatyczne C ₉	27
węglowodory aromatyczne C ₁₀ +	5,5

Przykład III. Wykonano szereg doświadczeń w których jako surowiec stosowano frakcję wyodrębnioną w zakresie temperatur od 159 do 176°C z szerokiej frakcji przemysłowego reformatu. Jako katalizator zastosowano zeolit ZSM-5 w formie kwasowo-niklowej, oznaczony dalej symbolem NiHZSM-5. W katalizatorze tym stosunek krzemionki do tlenku glinowego wynosił 70 a nośnikiem był tlenek glinowy stanowiący 35% wagowych katalizatora. Kompozycję tę po wytlóczeniu poddano kalcynowaniu w celu otrzymania ostatecznej formy katalizatora. W tablicy 4 zamieszczonej poniżej podano warunki reakcji i skład produktu, który określono na podstawie analiz próbek pobieranych ze strumienia. Skład surowca był następujący:

m- i p-ksylen	5,8%	wagowego
o-ksylen	3,7	„
węglowodory niearomatyczne C ₉	0,6	„
węglowodory aromatyczne C ₉	69,2	„
„ „ C ₁₀	19,4	„
„ „ C ₁₁ —C ₁₂	1,3	„

Z powyższego zestawienia wynika, że użycie jako surowca związków aromatycznych C₉ stanowi atrakcyjny sposób wytwarzania ksylenów, znacznie lepszy niż stosowany w praktyce sposób polegający na dysproporcjonowaniu toluenu. Ze stężonego roztworu związków aromatycznych C₉+, pochodzącego z frakcjonowania produktów reformowania, można otrzymać BTX zasadniczo wolne od węglowodorów nasyconych, z pominięciem kosztownych operacji ekstrakcji obecnie powszechnie stosowanej przy produkcji BTX z reformatu.

Tablica 4

Reakcja węglowodorów aromatycznych $C_9 - C_{10}$ pochodzących z reformowania wobec katalizatora zeolitowego typ NiHZSM-5

Przykład	III A	III B	III C	III D	III E	III F	III G
Warunki reakcji							
temperatura ($^{\circ}C$)	401	365	413	372	427	344	317
ciśnienie (atn)	42,2	42,9	42,9	43,2	41,8	42,2	43,2
wagowa godzinowa szybkość przestrzenna (godz. $^{-1}$)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H_2/BC	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
Skład produktu (% wagowy)							
węglowodór niearomatyczny C_1	0,6	0,3	0,9	0,02	1,1	—	—
węglowodór niearomatyczny C_2	4,6	2,6	4,9	1,5	5,9	0,6	0,2
węglowodory niearomatyczne C_3	12,3	12,3	13,2	10,2	12,7	9,5	7,4
węglowodory niearomatyczne C_4	2,3	2,9	2,1	1,8	0,7	2,3	2,4
węglowodory niearomatyczne C_5	0,3	0,6	0,2	0,2	0	0,3	0,3
węglowodory niearomatyczne C_6	—	—	—	—	—	—	—
benzen	5,1	4,8	5,3	3,8	5,5	3,2	2,1
węglowodory niearomatyczne C_7	—	—	—	—	—	—	—
toluen	22,4	20,7	22,9	19,1	25,2	17,7	14,3
węglowodory niearomatyczne C_8	0,06	0,05	—	—	—	—	—
etylobenzen	1,5	1,7	1,4	1,9	1,2	1,7	2,9
m- i p-ksylen	22,9	22,1	22,2	22,9	23,1	21,6	15,7
o-ksylen	7,4	6,8	7,0	6,8	6,8	5,6	3,6
węglowodory niearomatyczne C_9	—	—	—	—	—	—	—
węglowodory aromatyczne C_9	17,8	20,9	15,9	27,2	16,2	33,4	45,6
węglowodory aromatyczne C_{10}	0,6	1,4	0,8	1,8	0,3	3,0	5,2
węglowodory aromatyczne C_{11}^+	2,2	2,7	3,1	2,7	1,2	0,93	0,2
Całkowita przemiana (% wagowy)	70,9	67,0	72,5	60,1	72,8	53,2	39,5
Stopień przereagowania (% wagowy)							
węglowodory aromatyczne C_9	74,3	69,8	77,0	60,6	76,6	51,7	34,1
węglowodory aromatyczne C_{10}	97,1	93,0	95,9	90,6	98,5	84,5	73,0
Produkcja (% wagowy)							
węglowodory $C_1 - C_5$	20,1	18,9	21,4	13,8	20,4	12,2	10,4
ksyleny	20,9	19,5	19,7	20,1	20,5	17,8	9,8

W produktach ubocznych stwierdzono niską zawartość węglowodorów parafinowych C_1 i C_2 mimo tego, że bocznymi łańcuchami surowca są przede wszystkim grupy metylowe i etylowe. Dodatkową korzyścią z tworzenia się propanu, oprócz większej jego wartości, jest duży spadek zużycia wodoru, poniżej ilości wymaganej do nasycenia rodników metylowych i etylowych. Niska zawartość węglowodorów parafinowych mających co najmniej 4 atomy węgla w cząsteczce ułatwia oczyszczanie benzenu.

Należy szczególnie odnotować znaczne zmniejszenie ilości węglowodorów aromatycznych C_{10}^+ , o temperaturze wrzenia powyżej $177^{\circ}C$. W tradycyjnie przeprowadzanych reakcjach transalkilowania i dysproporcjonowania obserwuje się wzrost zawartości tych węglowodorów w produktach reakcji. Takie ciężkie związki aromatyczne powodują powstawanie osadów w silnikach. Wykazano dalej, że węglowodory aromatyczne C_9^+ obecne w produkcie można zawracać do wsadu razem z toluenem, co pozwala na optymalizację produkcji benzenu i ksyleny. Oczywiście, przy stosowaniu recykulacji następuje nieznaczne narastanie w obiegu ilości węglowodorów aromatycznych C_{10}^+ .

Przykład IV. Możliwość zawracania toluenu i węglowodorów aromatycznych C_9^+ do strumienia recyklującego w sposobie według wynalazku, udokumentowano w doświadczeniu w którym surowiec, będący mieszaniną równomolowych ilości toluenu i węglowodorów aromatycznych $C_9 - C_{10}$, kontaktowano z katalizatorem zeolitowym typu NiHZSM-5.

Warunki doświadczenia były następujące:

ciśnienie (atn)	42,2
wagowa godzinowa szybkość przestrzenna (godz. $^{-1}$)	1
H_2/HC	4/1

Wyniki zebrane w tablicy 5, zamieszczonej poniżej wykazują, że w zakresie temperatur od 443 do $371^{\circ}C$ ubytek związków pierścieniowych zmniejszył się z 10 do 2% wagowych, stopień przemiany zmniejszył się z 53 do 37% wagowych, podczas gdy tworzenie się ksyleny pozostało na prawie nie zmienionym poziomie.

Tablica 5

Temperatura (°C)	443	370	
przemiana (% wagowy)	52,5	37,2	5
stopień przereagowania (% wagowy)			
toluen	24,1	15,2	
związki aromatyczne C ₉	79,3	55,4	10
ubytek związków pierścieniowych (% wagowy)	9,8	2,2	
ilość wytworzonych ksilenów (% wagowy)	23,0	21,9	15

W tablicy 6 podano więcej szczegółów o reakcji tego typu, przy czym wyniki odnoszą się do reakcji w obecności katalizatora opisanego w przykładzie III. Skład surowca był następujący:

	% wagowy
toluen	44,4
węglowodory niearomatyczne C ₈	0,05
etylobenzen	0,3
m- i p-ksylen	2,9
o-ksylen	2,0
węglowodory niearomatyczne C ₉	0,1
aromatyczne C ₉	38,9
C ₁₀	9,4
C ₁₁ —C ₁₂	1,9

Tablica 6

Transalkilowanie toluenu i związków aromatycznych C₉—C₁₀ wobec katalizatora zeolitowego typ NiHZSM-5

Przykład	IV A	IV B	IV C	IV D	IV E	IV F	IV G
Warunki reakcji							
temperatura (°C)	443	441	443	414	399	370	442
ciśnienie (atn)	42,5	42,5	43,2	42,2	42,9	43,5	42,2
wagowa godzinowa szybkość przestrzenna (godz. ⁻¹)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₂ /HC	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1	4/1
Skład produktu (% wagowy)							
węglowodór niearomatyczny C ₁	1,4	1,0	0,9	0,4	0,3	0,02	1,0
węglowodory niearomatyczne C ₂	8,4	5,1	4,9	3,3	2,4	1,1	5,5
węglowodory niearomatyczne C ₃	7,3	6,6	6,8	6,6	6,1	4,7	6,0
węglowodory niearomatyczne C ₄	0,7	0,7	0,7	1,0	1,1	1,2	0,5
węglowodory niearomatyczne C ₅	—	0,03	0,03	0,08	0,1	0,2	0,03
węglowodory niearomatyczne C ₆	—	—	—	—	—	0,06	—
benzen	11,3	11,3	11,2	9,9	8,9	7,2	13,1
węglowodory niearomatyczne C ₇	—	—	—	—	—	0,01	0,002
toluen	33,7	34,6	34,9	35,7	36,5	37,6	34,8
węglowodory niearomatyczne C ₈	0,05	0,13	0,06	0,03	0,06	0,2	0,06
etylobenzen	—	1,5	1,3	1,4	1,6	—	—
m- i p-ksylen	21,3*	20,8	21,3	21,6	21,0	21,1*	22,3
o-ksylen	6,6	6,8	6,9	6,9	6,7	5,7	6,7
węglowodory niearomatyczne C ₉	—	—	—	—	—	—	—
węglowodory aromatyczne C ₉	8,0	9,4	9,5	11,5	13,2	17,4	8,1
węglowodory aromatyczne C ₁₀	0,8	1,1	1,0	1,2	1,6	1,3	0,3
węglowodory aromatyczne C ₁₁ ⁺	0,4	0,9	0,4	0,4	0,5	2,3	1,5
Całkowita przemiana (% wagowy)	52,5	49,3	49,0	46,1	43,1	37,2	50,9
Stopień przereagowania (% wagowy)							
toluen	24,1	22,0	21,3	19,6	17,7	15,2	21,5
węglowodory aromatyczne C ₉	79,3	75,8	75,5	70,5	66,0	55,4	79,2
węglowodory aromatyczne C ₁₀	92,0	88,2	89,0	87,0	83,3	86,2	96,8
węglowodory aromatyczne C ₁₁ —C ₁₂	94,4	85,3	92,0	88,8	84,4	19,6	53,9
Produkcja (% wagowy)							
węglowodory C ₁ —C ₅	17,8	13,4	13,4	11,4	10,0	7,2	13,0
ksyleny	23,0*	22,6	23,2	23,5	22,8	21,9*	24,1*

* — ksyleny plus etylobenzen

Przykład V. Trzy doświadczenia porównawcze potwierdziły niezbędność wodoru w reakcji oraz wykazały różnice w przebiegu reakcji wobec katalizatora typu ZSM-5 w porównaniu z uprzednio stosowanym kwaśnym katalizatorem. Dwa z omawianych doświadczeń były przeprowadzane z użyciem katalizatora typu ZSM-5, w tym jedno bez stosowania wodoru. W trzecim doświadczeniu

użyto katalizator opisany w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3671602. Z uzyskanych danych wynika, że w przypadku nieobecności wodoru w środowisku reakcji lub gdy użyto wyżej wspomnianego katalizatora w przeważającym stopniu zachodzi reakcja dysproporcjonowania. Wyniki zebrano w tablicy 7.

Tablica 7

Przykład	V A	V B	V C
Warunki reakcji			
temperatura (°C)	370	371	371
katalizator	NiHZSM-5	NiHZSM-5	katalizator opisany w patencie St. Zjednoczonych Ameryki nr 3671602
H ₂ /HC	0	4/1	10
ciśnienie (atn)	42,5	42,2	29,9
Skład (% wagowy)	Surowiec	Produkt	Surowiec
benzen		1,2	3,8
toluen		9,3	19,1
ksyleny	9,5	18,9	29,6
węglowodory C ₉	69,2	43,9	27,2
„ C ₁₀	19,4	8,4	1,8
„ C ₁₀ ⁺			
„ C ₁₁ ⁺	1,3	13,0	2,7
ubytek związków pierścieniowych (% wagowy)		8,7	1,2
przemiana (% wagowy)		37,0	60,1
			49

Przykład VI. Wykonano szereg doświadczeń dla udokumentowania znaczenia podziału produktu reformowania w celu uzyskania największych

ilości węglowodorów aromatycznych C₈. W tablicy 8 podano warunki prób i aromatycznych C₈. W tablicy 8 podano warunki prób i uzyskane wyniki.

Tablica 8

Wpływ węglowodorów aromatycznych C₉⁺ obecnych w surowcu na skład produktu

Przykład	VI A	VI B	VI C	VI D	VI E
Warunki reakcji					
temperatura (°C)	371	371	371	371	371
ciśnienie (atn)	29,9	29,9	29,9	42,2	42,2
godzinowa szybkość przestrzenna w przeliczeniu na ciecz	1,5	1,5	1,5	0,7	0,7
H ₂ /HC	4	4	4	4	4
Skład surowca (% wagowy)					
ksyleny	32,6	43,2	47,5	10	zero
węglowodory aromatyczne C ₉ ⁺	36,1	15,0	5,0	90	100
węglowodory aromatyczne C ₉ ⁺	3,2	6,6	8,8	1	<1
Wyniki (% wagowy)					
ksyleny (±)	-1,5	-17,8	-22,7	+20	+∞30
etylobenzen (% węglowodorów C ₆)		← 5% →			
węglowodorów niearomatycznych C ₆ ⁺				(nie mierzalna)	
przemiana	94	95	94	—	—

Należy odnotować, że im wyższa była zawartość ksylenów w surowcu, tym niższa była produkcja netto ksylenów. W rzeczywistości, jeżeli zawartość ksylenów w surowcu jest większa niż 30–35%, to uzyskuje się sumaryczne zmniejszenie ilości ksylenów.

Reasumując, wynalazek przedstawia sposób wytwarzania ksylenów z produktów reformowania z pominięciem kosztownej ekstrakcji stosowanej powszechnie, pozwalając równocześnie na zachowanie ksylenów obecnych w reformacie do produkcji benzyny samochodowej.

Rysunki ilustrują korzystne obiegi technologiczne pozwalające na uzyskanie dobrych wyników przy stosowaniu tego wynalazku. Jak pokazano na rys. Fig. 1, szeroką frakcję benzynową wprowadza się do reaktora z katalizatorem platynowym 10, gdzie poddaje się ją obróbce w znanych warunkach. Szeroką frakcję reformatu przesyła się przewodem 11 do kolumny destylacyjnej 12 tak sterowanej, aby odbierać jak największą ilość węglowodorów C_8 i lżejszych frakcji u szczytu kolumny przez przewód 13 oraz aby otrzymać minimalną domieszkę węglowodorów C_8 we frakcjach odbieranych u dołu kolumny zawierających węglowodory C_9^+ , co zależy od uzyskanej sprawności rozdzielania.

Reformat C_9^+ przesyła się przewodem 14 do reaktora 15 i poddaje obróbce sposobem według wynalazku. Do surowki dodawany jest wodór z przewodu cyrkulacyjnego 16. W razie potrzeby dodaje się świeży wodór przewodem 16'. Prereagowany produkt przesyła się do rozdzielacza wysokociśnieniowego 17, gdzie u szczytu odbiera się nadmiar wodoru, który zawraca się do procesu przewodem 16. Produkt ciekły łącznie z niżej wrzającymi substancjami innymi niż metan przesyła się do kolumny frakcjonującej 18. Lekkie gazowe węglowodory odbiera się u szczytu kolumny przewodem 19, natomiast benzen odbierany jest bocznikiem poprzez przewód 20.

Frakcje cięższe z kolumny zawierające prawie wyłącznie węglowodory aromatyczne o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia benzenu przesyła się przewodem 21 do kolumny frakcjonującej 22. Toluen odbiera się u szczytu kolumny 22 przewodem 23, a węglowodory aromatyczne C_8^+ usuwa się jako frakcje ciężkie przewodem 24 i przesyła do kolumny frakcjonującej 25. Węglowodory aromatyczne C_8 odbiera się u szczytu kolumny 25 i poddaje się dalszej obróbce w celu otrzymania żądanych związków chemicznych. Frakcje ciężkie z kolumny 25, zawierające węglowodory aromatyczne C_9^+ można zawracać do obiegu przewodem 26. Jak wykazano powyżej korzystne jest zawrócenie toluenu przewodem 23 i frakcji węglowodorów C_9^+ przewodem 26 do reaktora 15.

W produktach tej reakcji znaleziono niewielkie ilości naftalenu. Gromadzeniu się pochodnych naftalenu w obiegu zapobiega się poprzez odbiór przewodem 27 części strumienia frakcji ciężkich z kolumny 25.

Sposób według wynalazku zilustrowany na rysunku Fig. 1, nadaje się idealnie do procesu w

którym przy ciągłej produkcji BTX wytwarza się benzynę wysokiej jakości odpowiadającą wymaganiom związanym z obecnymi ograniczeniami, mającymi na celu ochronę środowiska.

Oczywiście, frakcja węglowodorów C_8 odbierana przewodem 13 u szczytu kolumny destylacyjnej 12, jest frakcją wrzącą w niskiej temperaturze i o wysokiej liczbie oktanowej, którą korzystnie stosuje się do mieszania z innymi składnikami paliwa silnikowego jak benzyna katalityczna, benzynowe frakcje pierwotnej destylacji ropy naftowej, benzyna, alkilaty, dodatki itp., w celu otrzymania benzyny silnikowej.

Produkt zawierający węglowodory C_9^+ odbierany jako odciek z kolumny frakcjonującej 25, również jest doskonałym składnikiem paliwa silnikowego i można przesyłać go przewodem 27 do instalacji sporządzania mieszanek benzynowych. Wyprodukowana frakcja węglowodorów C_9^+ ma wyższą lotność niż frakcję węglowodorów C_9^+ otrzymana u dołu kolumny 12 i używa się ją częściowo lub w całości do polepszenia paliwa silnikowego oraz w miarę potrzeby do produkcji BTX. Wykorzystując sposób według wynalazku w zakładach chemicznej przeróbki ropy naftowej można osiągnąć szczególnie wysoki stopień elastyczności pracy instalacji.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku jest bardzo wydajny w reakcji izomeryzacji węglowodorów aromatycznych C_6 . Z tego względu można wykorzystać go do wytwarzania p- i o-ksylenów w reaktorze zainstalowanym w układzie zamkniętym. Na rysunku Fig. 2 przedstawiono takie urządzenie, do którego reformat C_9^+ dostarcza się przewodem 28. Ten ciężki reformat otrzymuje się w sposób podobny do opisanego przy omawianiu rysunku Fig. 1, tzn. z rozdziału na kolumnie 12. Kieruje się go do zespołu reakcyjnego 29 pokazanego na rysunku w formie pojedynczego bloku procesowego. Oczywiście, taki zespół zawiera urządzenia pomocnicze pokazane na rysunku Fig. 1 łącznie z wymiennikami ciepła, kompresorami i innym wyposażeniem koniecznym do prowadzenia procesu.

Strumień opuszczający zespół reakcyjny 29 przesyła się przewodem 30 do kolumny frakcjonującej 31, u szczytu której odbiera się przewodem 32 lekkie węglowodory alifatyczne. Frakcje ciężkie kieruje się przewodem 33 do kolumny frakcjonującej 34, z której od góry odbiera się benzen i toluen, a frakcje ciężkie odprowadza się przewodem 35 do kolumny frakcjonującej 36. U szczytu kolumny 36 odbiera się przewodem 37 frakcję ksylenową. Węglowodory C_9^+ otrzymywane z kolumny 36 jako frakcję ciężką zawraca się do reaktora przewodem 38.

Z frakcji kselenowej przesyłanej przewodem 37 wydziela się paraksylen w zespole rozdzielającym 38. Jak powszechnie wiadomo, można wykonać to na drodze krystalizacji frakcjonowanej lub selektywnej sorpcji. Wyprodukowany p-ksylen odbiera się przewodem 40. Pozostałe ksyleny przesyła się przewodem 41 do kolumny rektyfikacyjnej 42, gdzie

oddziela się o-ksylen metodą destylacji frakcjonowanej.

Odcieki z kolumny 42 zawierają węglowodory aromatyczne C_8 ubogie w p- i o-ksylen. Są to przede wszystkim m-ksylen i etylobenzen. Przesyła się je przewodem 43 do dalszego dowolnego wykorzystania, lecz korzystnie zwraca się przewodem 44 do zespołu reakcyjnego 29 gdzie m-ksylen poddaje się izomeryzacji w celu wytwarzania dodatkowych ilości p- i o-ksylenu.

Rezultaty otrzymane po takim prowadzeniu procesu można obliczyć w różny sposób. Dla specjalisty oczywisty jest sposób modyfikacji schematu przedstawionego na rysunku Fig. 2 w celu prowadzenia procesu w sposób omawiany w tablicy 9.

Tablica 9

Produkt uzyskiwany sposobem według różnych odmian schematu przedstawionego na rysunku Fig. 2 (części wagowe) i Fig. 3

	Reformat C_9^+	Węglowodory alifatyczne $C_2 + C_3$	Benzen + toluen	Węglowodory + C_9 w obiegu recyrkulacji	p-ksylen	m-ksylen + etylobenzen	o-ksylen
Fig. 3 A bez cyrkulacji ksylenu	68	14	23	32	7	16	7
Fig. 3 B o- i p-ksylen odbierane, pozostałość zwracana do obiegu	37	7	16	47	7	16	7
Fig. 3 C p-ksylen odbierany, pozostałość zwracana do obiegu	19	4	8	58	7	23	—

aktorze z katalizatorem platynowym 45 w celu odwodornienia naftenów do związków aromatycznych. Reformat rozdziela się w kolumnie rektyfikacyjnej 46. U szczytu kolumny odbiera się frakcję wrzącą w temperaturze niższej od 66°C . Frakcja wrząca w zakresie temperatur od 66 do 149°C stanowi odciek z kolumny, który wprowadza się do zespołu ekstrakcji rozpuszczalnikowej 47, gdzie oddziela się węglowodory aromatyczne od alifatycznych. Ekstrakcja jest wystarczająco sprawna, jednak w ekstrakcie występują niewielkie ilości związków niearomatycznych. Ekstrakt przesyła się przewodem 48 do instalacji destylacyjnej w celu rozdzielenia na benzen, toluen i węglowodory aromatyczne C_8 . Z pozostałości po destylacji odzyskuje się ksyleny znanymi metodami sorpcji selektywnej lub krystalizacji frakcjonowanej, z równoczesną izomeryzacją materiału pozostałego po oddzieleniu ksylenów. Frakcja węglowodorów C_8 odprowadzana przewodem 48 zawiera normalnie około 15 do 18% etylobenzenu — związku sprawiającego kłopoty przy oddzieleniu ksylenów. W przeciwieństwie do tego, w sposobie według wynalazku otrzymuje się produkt o niskiej zawartości etylobenzenu.

Trzy schematy technologiczne zamieszczone na rysunku Fig. 3 umożliwiają graficzne porównanie tradycyjnego wytwarzania BTX z reformatu z dwoma różnymi sposobami przemysłowego zastosowania tego wynalazku. Na rysunku Fig. 3 A przedstawiono schemat obecnie szeroko stosowanego sposobu przemysłowej produkcji BTX. Benzynę lekką zawierającą węglowodory C_6 pochodzącą ze wstępnej destylacji ropy naftowej, której graniczna temperatura wrzenia wynosi co najwyżej 149°C , poddaje się reformowaniu katalicznemu. Benzyny odbiera się przy takiej temperaturze końcowej, przy której unika się wprowadzenia do niej węglowodorów aromatycznych C_8^+ .

15 Benzynę lekką poddaje się reformowaniu w re-

Na rysunku Fig. 3 B uwidocznił się nowy sposób według wynalazku zastosowany w celu zwiększenia ilości BTX, otrzymywanych z produktów prostego reformowania. W tym sposobie szeroka frakcja benzynowa wprowadzana jest do reaktora z katalizatorem platynowym 49. Produkt reformowania rozdziela się w kolumnie rektyfikacyjnej 50 w celu oddzielenia lekkiej frakcji zawierającej głównie węglowodory niearomatyczne, które odbiera się przewodem 51.

Lekkie aromatyczne produkty reformowania o temperaturze wrzenia od 66 do 149°C przenoszone są poprzez kolumnę rektyfikacyjną 50 i przewód 52 do zespołu ekstrakcji rozpuszczalnikowej 53. Wyekstrahowane węglowodory aromatyczne poddaje się dalszej przeróbce w sposób podany przy omawianiu rysunku Fig. 3 A. Ciężki reformat o temperaturze wrzenia powyżej 149°C przesyła się przewodem 54 do reaktora z katalizatorem typu ZSM-5 w którym poddaje się go przemianie do BTX w sposób wyżej opisany. Produkt rozdzielany jest w zespole rozdzielenia BTX 56, a nieprereagowane cięższe węglowodory aromatyczne zwraca się do obiegu przewodem 57.

Schemat technologiczny pokazany na rysunku Fig. 3 C przedstawia korzystną odmianę realizacji wynalazku, w której reformat o wysokiej lotności zawierający BTX, powstały w procesie reformowania, wykorzystuje się w sposób zapewniający uzyskanie najlepszych wyników przy produkcji benzyny. Szeroką frakcję benzynową poddaje się reformowania w reaktorze z katalizatorem platynowym 58 i produkt przesyła się do kolumny rektyfikacyjnej 59. Lekkie węglowodory odbiera się przewodem 60 u szczytu kolumny w celu użycia jako składniki benzyny sprężonej, gazolu i tym podobnych.

Frakcja węglowodorów zawierających co najmniej 5 atomów węgla w cząsteczce o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 182°C jest wysokooktanowym składnikiem mieszanki benzynowej o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia, pożądana do produkcji benzyny o wysokiej prężności i wysokiej liczbie oktanowej frakcji właściwej. Przesyła się ją przewodem 61 do instalacji mieszania benzyn. Pogony z reformatu o temperaturze wrzenia powyżej 182°C poddaje się zgodnie z wynalazkiem obróbce w reaktorze 62 z katalizatorem typu ZSM-5 w celu otrzymania BTX. Produkt wrzący w temperaturze powyżej 149°C z zespołu rozdziału BTX 63 zawraca się do obiegu przewodem 64.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niższych węglowodorów aromatycznych zawierających 6—8 atomów węgla w cząsteczce z aromatycznego surowca węglowodorowego, zawierającego przede wszystkim związki aromatyczne o ciężarze cząsteczkowym większym niż węglowodory aromatyczne zawierające 8 atomów węgla w cząsteczce, bez znaczącego tworzenia się cięższych związków aromatycznych o temperaturze wrzenia przekraczającej 177°C, na drodze tradycyjnych reakcji dysproporcjonowania i transalkilowania, **znamienny tym**, że surowiec zmieszany z wodorem w ilości 0,5—10 moli na mol węglowodoru kontaktuje się ze skutecznie działającą ilością katalizatora zeolitowego typu ZSM-5, ZSM-12 lub ZSM-21 w zakresie temperatur 288°C—538°C, przy ciśnieniach 7—141 atmosfer i przy godzinowej wagowej szybkości przestrzennej 0,1—200 części wagowych węglowodoru na część wagową zeolitu zawartego w katalizatorze na go-

dzinę i odzyskuje się co najmniej jeden związek aromatyczny zawierający 8 lub mniej atomów węgla w cząsteczce z produktu kontaktowania surowca z katalizatorem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się surowiec zawierający mniejszą ilość węglowodorów aromatycznych o 8 atomach węgla w cząsteczce i w zasadzie pozbawiony węglowodorów zawierających mniej niż 8 atomów węgla w cząsteczce.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się surowiec, zawierający nie więcej niż 20% wag ksilenów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się surowiec, zawierający co najwyżej 10% wagowych ksilenów.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się ciężki reformat.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się ciężką benzynę pirolityczną.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z produktu wydzielą się frakcję ksilenową, z której wyodrębnia się żądany izomer ksylenu, a pozostałą mieszaninę zubożoną o wydzielony izomer zawraca się do obiegu w celu ponownego kontaktowania z katalizatorem po zmieszaniu z surowcem.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zeolit przynajmniej częściowo w formie kwasowej.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zeolit naniesiony na porowaty nośnik.

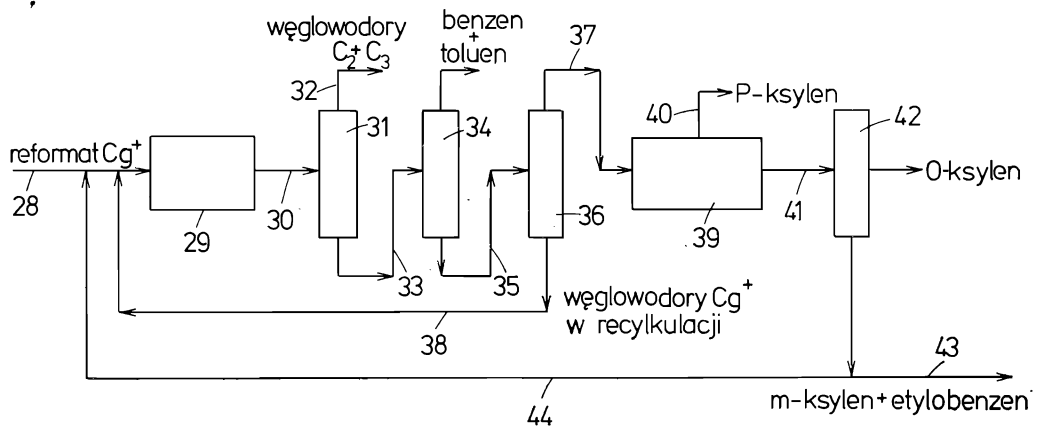
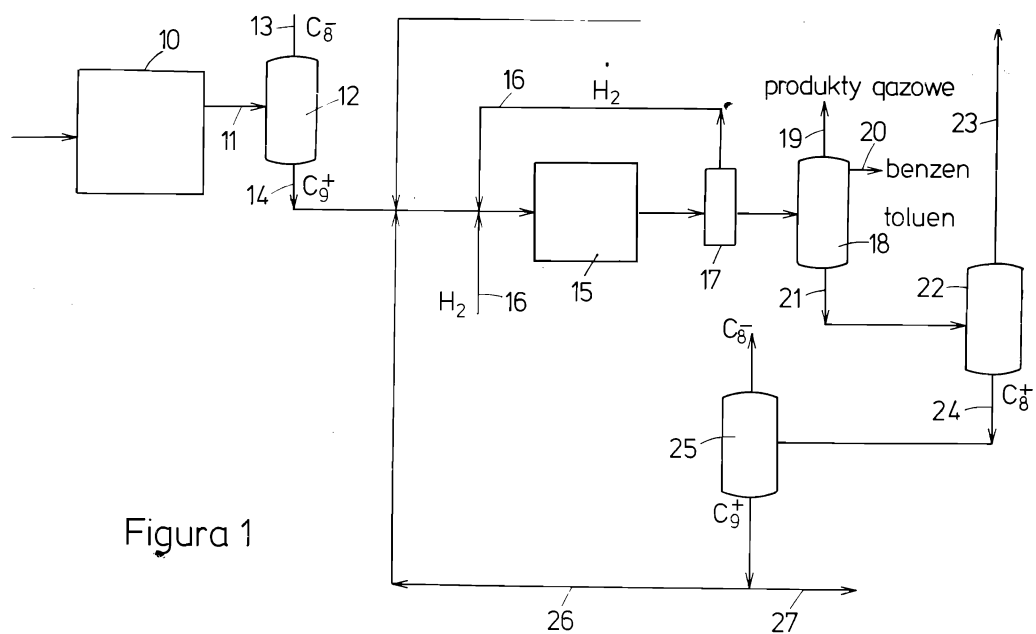
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się godzinową szybkość przestrzenną 0,5—10 godz⁻¹.

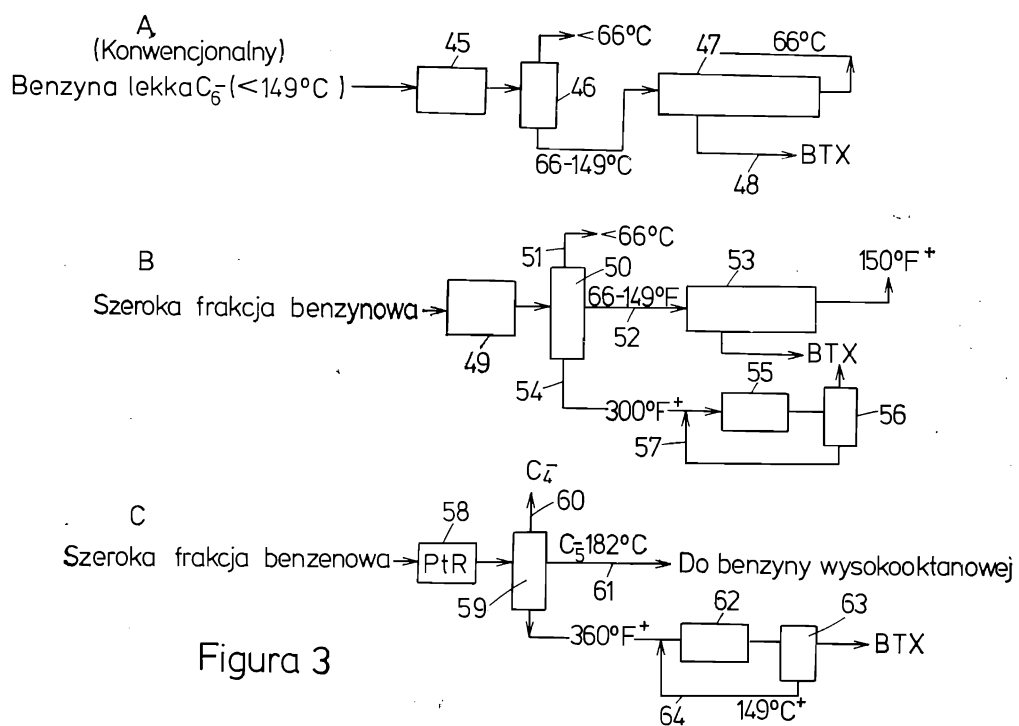
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancję stanowiącą nośnik stosuje się w ilości mniejszej od ilości zeolitu.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający metal uwodorniający.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako metal uwodorniający stosuje się nikiel lub kobalt.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się porowaty tlenek glinowy, a jako zeolit stosuje zeolit typu ZSM-5 w formie kwasowo-niklowej lub w formie kwasowo-kobaltowej.





Dot. opisu patentowego nr 98 226

Errata

W łamie 14, w tablicy 3	
jest: wagowa godzinowa szybkość	42,2
przestrzenna (godz. -1)	1,0
powinno być: ciśnienie (atn)	42,2
wagowa godzinowa	
szybkość przestrzenna	
(godz. -1)	1,0

Druk WZKart. Zam. E-5167

Cena 45 zł