

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129 748

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 05 30 /P. 224618/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 12 11

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Prace i Dokumentacja Literacka

Int. Cl.³ C07C 4/18
707C 15/00

Twórcy wynalazku: Rajmund Chojnański, Witold Tęcza, Zygmunt Lisicki,
Józef Obłój, Jarosław Ciok, Stanisław Mańka,
Mieczysław Mierzejewski, Andrzej Praxmayer, Leszek Staniszewski,
Jerzy Ziembicki

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB KATALITYCZNEGO HYDRODEALKILOWANIA WĘGLOWODORÓW ALKILAROMATYCZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrodealkilowania węglowodorów alkilaromatycznych C_7 , C_9 osobno lub w mieszaninie, do benzenu oraz selektywnego hydrodealkilowania węglowodorów alkilaromatycznych C_9 do ksylenów.

Powszechnie w przemyśle chemicznym stosowane są katalityczne procesy hydrodealkilowania pochodnych alkilowych benzenu bądź w postaci indywidualnych składników, np. toluenu, bądź ich mieszanin, np. toluenu z węglowodorami C_9 do benzenu oraz selektywnego hydrodealkilowania frakcji węglowodorów C_9 do ksylenów. Procesy te prowadzone są zwykle w temperaturze 530 - 650 °C, pod ciśnieniem 3 - 7 MPa, obciążeniu katalizatora surowcem w ilości 0,5 - 1,5 m³ surowca na m³ katalizatora na godzinę, przy stosunku wodoru wynoszącym 4 - 12 moli na mol surowca. Uzyskany produkt, w zależności od składu zastosowanego surowca oraz parametrów procesu, zawiera od 50 do 65% wagowych benzenu. Pozostałą część produktu stanowi nieprzereagowany surowiec. Z produktu na drodze destylacji wydzielany jest benzen a pozostałość, tj. część nieprzereagowaną surowca, po połączeniu ze strumieniem świeżego surowca kieruje się ponownie do procesu. Proces selektywnej hydrodealkilacji frakcji C_9 do ksylenów prowadzony jest zwykle w łagodniejszych warunkach temperatury /560 - 600°C/ i ciśnienia /3,5 - 4,5 MPa/ w porównaniu z procesem hydrodealkilacji prowadzonym w kierunku uzyskania benzenu. Z produktu uzyskanego w procesie selektywnej hydrodealkilacji frakcji C_9 wydziela się destylacyjnie benzen /około 5%/, toluen /około 25%/, ksyleny /około 27%/, pozostałą nieprzereagowaną część frakcji, łącznie ze świeżym surowcem, zwraca się ponownie do procesu.

Stwierdzono, że zarówno w przypadku procesów hydrodealkilacji węglowodorów alkilaromatycznych C_7 , C_9 pojedynczo jak i mieszanin toluenu i frakcji węglowodorów alkilaromatycznych C_9 prowadzonych w kierunku uzyskania benzenu oraz w procesie selektywnej hydrodealkilacji węglowodorów alkilaromatycznych C_9 prowadzonych w kierunku uzyskania ksylenów, a także w modyfikowanych procesach hydrodealkilacji, prowadzonych z dodatkiem węglowodorów alkilaromatycznych, posiadających w łańcuchu bocznym nie mniej niż dwa atomy węgla, uzyskuje się w produkcie reakcji wyższą o około 10% zawartość pożądanego składnika oraz dodatkowo przedłuża się o 30 do 50% międzyregeneracyjny, aktywny czas pracy katalizatora, jeżeli surowiec, przed podaniem go procesowi dealkilacji, w temperaturze 530 - 650°C, pod ciśnieniem 3 - 7 MPa, przy

udziale wodoru wynoszącym 4 - 12 moli na mol surowca, podda się działaniu krzemianów lub glinokrzemianów syntetycznych bądź naturalnych w temperaturze 80 - 240°C, pod ciśnieniem 1,2 - 3,5 MPa.

Alternatywnie surowiec przed poddaniem go procesowi hydrodealkilowania w parametrach wyżej wskazanych przepuszcza się przez złożę makroporowatego sulfokationitu w formie wodorowej w temperaturze 60 - 150°C i pod ciśnieniem 1,5 MPa, uzyskując efekt zbliżony do uzyskanego w procesie wyżej omówionym. Korzystnie jest, jeżeli do wyjściowego surowca dodatkowo wprowadza się węglowodory alkiloaromatyczne, posiadające w łańcuchu bocznym nie mniej niż dwa atomy węgla, np. etylobenzen lub kumen, w ilości 1 - 25% wagowych i następnie poddaje się działaniu krzemianów, glinokrzemianów bądź makroporowatych sulfokationitów w formie wodorowej.

Stwierdzono, że w czasie działania na surowiec krzemianów lub glinokrzemianów syntetycznych, bądź naturalnych lub sulfokationitów w formie wodorowej zostaje on pozbawiony ilości zawartych w nim związków o charakterze nienasyconym, takich jak: metvloheksadien, penten, dwumetyloocykloheksen, metvlo- i dwumetylohekseny oraz N-metvlopirolidon, metvlotiofen. Mimo, że poszczególne, wyżej wymienione związki występują w surowcu w ilościach nie przekraczających kilku milionowych części procenta, to usunięcie ich, jak stwierdzono, powoduje większy stopień konwersji surowca, a czas aktywnej pracy katalizatora znacznie przedłuża się.

Przykład I. Proces hydrrorafinacji prowadzono w obecności katalizatora chromowo-glinowego o powierzchni właściwej 105 m²/g, w temperaturze 610°C, pod ciśnieniem 6 MPa w atmosferze wodoru. Jako surowiec zastosowano toluen, który uprzednio poddano działaniu syntetycznego glinokrzemianu w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 2 MPa. W kilkugodzinnym cyklu trwania procesu uzyskiwano w produkcie średnio 62% wagowych benzenu. W przypadku zastosowania toluenu, uprzednio nie poddanego działaniu syntetycznego glinokrzemianu, uzyskiwano produkt o zawartości benzenu 54,5% wag.

Przykład II. Mieszaninę 88% wag. toluenu i 12% wag frakcji C₉, po uprzednim jej poddaniu działaniu ziemi odbarwiającej - glinokrzemian naturalny - w warunkach: temperatura 240°C, ciśnienie 3 MPa poddano procesowi katalitycznej hydrodealkilacji, jak w przykładzie I. W uzyskanym produkcie zawartość benzenu średnio wynosiła 67% wag. W przypadku zastosowania surowca, który uprzednio nie poddano działaniu ziemi odbarwiającej, uzyskiwano w produkcie 60% wag. benzenu.

Przykład III. Frakcję węglowodorów aromatycznych C₉ o składzie: węglowodory ^{alkilo-}aromatyczne C₈ - 0,93% wag., węglowodory alkiloaromatyczne - C₉ - 73,44% wag., węglowodory alkiloaromatyczne C₁₀ - 25,63% wag. poddano działaniu sulfokationitu Amberlyst 15 w formie wodorowej w warunkach: temperatura 100°C, ciśnienie atmosferyczne, a następnie hydrodealkilowano katalitycznie w warunkach: temperatura 590°C, ciśnienie 4,5 MPa. W produktach reakcji uzyskano: 6% wag. benzenu, 31% wag. toluenu oraz 25% ksylenów. W przypadku zastosowania jako surowca frakcji C₉, nie poddanej uprzednio działaniu sulfokationitu, w produktach reakcji otrzymano: benzenu 5%, toluenu 26%, ksylenów 20%.

Przykład IV. Prowadzono proces hydrodealkilacji toluenu z dodatkiem 10% wag. frakcji etylobenzenowej. Mieszaninę surowca poddano działaniu glinokrzemianu naturalnego w warunkach jak w przykładzie II. Proces hydrodealkilacji prowadzono w warunkach jak w przykładzie I. W produkcie hydrodealkilacji uzyskano 87% wag. benzenu. W przypadku zastosowania w procesie hydrodealkilacji surowca, którego uprzednio nie poddano działaniu glinokrzemianu naturalnego, uzyskiwana zawartość benzenu w produkcie wynosiła 81% wagowych.

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

1. Sposób katalitycznego hydrodealkilowania węglowodorów alkiloaromatycznych C_7 , C_9 pojedynczo lub w mieszaninie, do benzenu, lub selektywnego hydrodealkilowania frakcji C_9 do ksylenów prowadzony w temperaturze $530 - 650^{\circ}C$, pod ciśnieniem $3 - 7$ MPa, przy udziale wodoru wynoszącym $4 - 12$ moli na mol surowca, z n a m i e n n y t y m , że przed poddaniem procesowi hydrodealkilacji surowiec poddaje się działaniu krzemianów lub glinokrzemianów naturalnych lub syntetycznych o temperaturze $80 - 240^{\circ}C$ pod ciśnieniem $1,2 - 3,5$ MPa.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że do surowca wprowadza się węglowodory alkiloaromatyczne w ilości $1 - 25\%$ wagowych, posiadające w łańcuchu bocznym nie mniej niż dwa atomy węgla.

3. Sposób katalitycznego hydrodealkilowania węglowodorów alkiloaromatycznych C_7 , C_9 pojedynczo lub w mieszaninie do benzenu lub selektywnego hydrodealkilowania frakcji C_9 do ksylenów prowadzony w temperaturze $530 - 650^{\circ}C$, pod ciśnieniem $3 - 7$ MPa przy udziale wodoru, wynoszącym $4 - 12$ moli na mol surowca, z n a m i e n n y t y m , że przed poddaniem procesowi hydrodealkilacji surowiec przepuszcza się przez warstwę złoża makroporowego sulfokationitu, w formie wodorowej w temperaturze $60 - 150^{\circ}C$, pod ciśnieniem do $1,5$ MPa.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m , że do surowca wprowadza się węglowodory alkiloaromatyczne w ilości $1 - 25\%$ wag., posiadające w łańcuchu bocznym nie mniej niż dwa atomy węgla.