

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.08.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.08.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/644999**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 3/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/US2001/026201**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/016291**

(21) Číslo dokumentu:

2003-538

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
C07C 2/66
C07C 15/073

(71) Přihlašovatel:
EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS, INC.,
Baytown, TX, US

(72) Původce:
Abichandani Jeevan Sahib, Houston, TX, US
Venkat Chaya R., Sedona, AZ, US
Mazzone Dominick N., Wenonah, NJ, US

(74) Zástupce:
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob alkylace aromatických látek

(57) Anotace:
Způsob alkylace aromatických látek, spojením přívodu obsahujícího aromatickou látku s alkylačním činidlem za přítomnosti katalyzátoru zeolitu ZSM-5 vázaného na oxid křemičitý, kde ZSM-5 nemá velikost krystalu větší než 0,05 µm, přičemž spojení se provádí za alkylačních podmínek pro opatření produktu obsahujícího monoalkylovanou aromatickou složku a polyalkylovanou aromatickou složku, kde polyalkylovaná aromatická složka obsahuje alespoň 40 % hmotnostních paradialkylaromatických druhů. Polyalkylovaná aromatická složka se může spojit s nesubstituovanou aromatickou látkou a transalkylačním katalyzátorem za transalkylačních podmínek, aby se zajistil tok bohatý na monoalkylovanou aromatickou látku, např. na ethylbenzen.

ZPŮSOB ALKYLACE AROMATICKÝCH LÁTEK

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu alkylace aromatických látek.

Dosavadní stav techniky

Vynález se zaměřuje na způsob alkylace aromatických látek, konkrétně na alkylaci benzenu ethylenem, aby se získal ethylbenzen. Existující způsoby alkylace pro produkci ethylbenzenu produkují v podstatě spolu se žádaným monoalkylovaným produktem i polyalkylované druhy. Je tedy normální transalkylovat polyalkylované druhy benzenem pro produkci dalších ethylbenzenů buď recyklací polyalkylovaných druhů do alkylačního reaktoru, nebo přivedením polyalkylovaných druhů do odděleného transalkylačního reaktoru. Zjistilo se však, že para-diethylbenzen (p-DEB) se transalkyluje snadněji, než ortho a meta isomery. Stále tedy přetrvává potřeba způsobu alkylace aromatických látek, ve kterém by měly polyalkylované vedlejší produkty bohatou para dialkylovou složku. Takový způsob by byl konkrétně užitečný tam, kde používá katalyzátor, který vykazuje jak alkylační, tak transalkylační činnost za stejných provozních podmínek takových, kde by se mohly kroky alkylace a transalkylace provádět v jednom reaktoru s recyklací diethylbenzenu.

U.S. Patent č. 3 751 504, Keown a kol., a U.S. Patent č. 3 751 506, Burrell, popisují alkylaci v odpařovací fázi

alkylace aromatických uhlovodíků s olefiny, např. benzenu a ethylenem, za přítomnosti ZSM-5 zeolitu.

U.S. Patent č. 4 086 287, Kaeding a kol., popisuje způsob selektivní ethylace monoalkylových benzenů na para-dialkylsubstituované benzeny, jako je para-diethylbenzen, použitím ethylénu jako alkylačního činidla, na katalyzátoru obsahujícím zeolit, např. ZSM-5, který může být obsažen ve základní látce jako např. hlince, oxidu křemičitým a/nebo oxidech kovů. Zeolit může být pozměněn začleněním např. těžko redukovatelných oxidů, jako jsou oxidy fosforu, boru a/nebo hořčíku.

U.S. Patent č. 4 117 026, Haag a kol., předkládá způsob selektivní výroby para-dialkylsubstituovaných benzenů z monoalkylsubstituovaných benzenů, např. toluenu a C₂-C₁₅ olefinu, na katalyzátoru obsahujícím zeolit, např. ZSM-5, který může být začleněn do matrix jako jsou hlinka, oxid křemičitý a/nebo oxidy kovů. Odkaz dále učí o zvýšené selektivitě para-xyleny s velkými krystaly ZSM-5 (1 μm) ve srovnání s malými krystaly ZSM-5 (0,03 μm).

U.S. Patent č. 4 169 111, Wight, učí způsobu výroby ethylbenzeny alkyací benzeny ethylenem za přítomnosti katalyzátoru, např. ZSM-5, který může být vázán pojivem minerálního oxidu, např. gelem oxidu hlinitého nebo silikagelem. Tímto způsobem se vyrobí ethylbenzen a polyethylbenzeny. Přinejmenším část diethylbenzenové složky recykluje v alkylační zóně, zatímco její zbytek a vyšší polyethylbenzeny se transalkylují benzenem a produkují další ethylbenzen.

U.S. Patent č. 5 243 117, Chang a kol., předkládá

způsob selektivní výroby para-dialkylsubstituovaných benzenů použitím anorganického katalyzátoru ZSM-5 modifikovaného oxidem křemičitým ošetřeného organosilikonovou sloučeninou, např. fenylmethylsilikonem. Katalyzátor může být vázán na oxid křemičitý.

U.S. Patent č. 5 530 170, Beck a kol., předkládá způsob alkylace ethylbenzenu ethylenem pro selektivní produkci para-diethylbenzenu použitím zeolitového katalyzátoru ZSM-5, který byl vyselektován vícenásobným ošetřením silikátovým materiálem, např. dimethylsilikonem. Katalyzátor může být vázán na oxid křemičitý.

U.S. Patent č. 5 689 027, Abichandani a kol., předkládá způsob pro konverzi ethylbenzenu na sloučeniny, které se mohou z toku aromatických uhlovodíků odstranit s minimální ztrátou xylenů použitím zeolitu s póry střední velikosti vázaného na oxid křemičitý, který byl selektován.

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu bylo nyní zjištěno, že katalyzátor zeolitu ZSM-5 z malých krystalů vázaný na oxid křemičitý poskytuje větší obsah p-DEB z celkového obsahu DEB, když se používá při ethylaci benzenu, čímž usnadňuje následnou konverzi DEB na ethylbenzen (EB). Nový katalyzátor ve srovnání s konvenčními katalyzátory také umožňuje snížit teplotu alkylace a snížit tvorbu xylenů.

Z jednoho hlediska se tento vynález týká způsobu alkylace aromatických látek, který obsahuje kontakt příměsí obsahující aromatické látky s alkylačním činidlem za

21.05.03

přítomnosti katalyzátoru ZSM-5 zeolitu vázaného na oxid křemičitý, kde velikost krystalů ZSM-5 není větší než 0,05 μm , např. 0,02 až 0,05 μm , přičemž spojení se provádí za takových alkylačních podmínek, aby vznikl produkt obsahující monoalkylovanou aromatickou část a polyalkylovanou aromatickou část, přičemž polyalkylovaná aromatická část obsahuje přinejmenším 40 % hmotnostních para-dialkyl aromatického typu.

Z jiného hlediska se tento vynález týká způsobu přípravy monoalkylované aromatické sloučeniny, který zahrnuje:

i) spojení náplně obsahujícího aromatické látky s alkylačním činidlem v alkylačním reaktoru za přítomnosti alkylačního katalyzátoru ZSM-5 zeolitu vázaného na oxid křemičitý, kde ZSM-5 nemá velikost krystalů větší než 0,05 μm , např. 0,02 až 0,05 μm , přičemž spojení se provádí za takových alkylačních podmínek, aby vznikl produkt obsahující monoalkylovanou aromatickou část a polyalkylovanou aromatickou část, přičemž polyalkylovaná aromatická část obsahuje přinejmenším 40 % hmotnostních para-dialkyl aromatického typu;

ii) oddělení polyalkylované aromatické složky od produktu, a

iii) spojení polyalkylované aromatické složky za přítomnosti nesubstituované aromatické látky a transalkylačního katalyzátoru za transalkylačních podmínek, aby vznikl tok bohatý na monoalkylované aromatické látky, např. tok bohatý na ethylbenzen.

Odkaz na ZSM-5 s „velikostí krystalu“ ne větší než 0,05 μm se v tomto popise používá v tom smyslu, že maximální rozměr krystalů v jakémkoliv směru není větší než 0,05 μm .

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže vysvětlen prostřednictvím konkrétních příkladů provedení znázorněných na výkresech, na kterých představuje

obr. 1 porovnání stárnutí katalyzátoru během výroby ethylbenzenu (% konverze ethylenu za dny průtoku) pro katalyzátor vázaný na oxid křemičitý podle tohoto vynálezu a konvenční katalyzátor vázaný na oxid hlinitý,

obr. 2 porovnání tvorby xylenu během výroby ethylbenzenu (% konverze ethylenu za dny průtoku) pro katalyzátor vázaný na oxid křemičitý podle tohoto vynálezu a konvenční katalyzátor vázaný na oxid hlinitý,

obr. 3 porovnání para-diethylbenzenu / celkem diethylbenzenu vzhledem ke vstupní teplotě (°C) pro katalyzátor vázaný na oxid křemičitý podle tohoto vynálezu a konvenční katalyzátor vázaný na oxid hlinitý,

obr. 4 porovnání obdobných konverzí diethylbenzenu vzhledem ke dnům za průtoku pro katalyzátor vázaný na oxid křemičitý podle tohoto vynálezu a konvenční katalyzátor vázaný na oxid hlinitý.

Příklady provedení vynálezu

Tento vynález se týká způsobu produkce monoalkylované aromatické sloučeniny, konkrétně ethylbenzenu, reakcí aromatické výchozí látky, konkrétně benzenu, s alkylačním činidlem, konkrétně ethylenem, za přítomnosti katalyzátoru ZSM-5 zeolitu vázaného na oxid křemičitý, přičemž ZSM-5 nemá velikost krystalu větší než 0,05 μm , např. 0,02 až 0,05 μm . Katalyzátor obsahuje výhodně alespoň 70 % hmotnostních zeolitu. Výsledný produkt obsahuje jak požadovanou monoalkylovanou aromatickou sloučeninu, tak polyalkylovanou aromatickou sloučeninu bohatou na para-dialkyl aromatického typu. Polyalkylované aromatické sloučeniny se oddělí od produktu alkylace a reagují s dalším aromatickou výchozí látkou za přítomnosti transalkylačního katalyzátoru, aby se vytvořil další monoalkylovaný produkt.

Alkylační a transalkylační katalyzátory

Alkylační katalyzátor používaný v tomto vynálezu obsahuje zeolit ZSM-5 s velikostí krystalu (maximální rozměr v jakémkoliv směru) ne větší než 0,05 μm , např. od přibližně 0,02 do přibližně 0,05 μm . ZSM-5 je uveden v U.S. Patentu č. 3 702 886 a reedici U.S. Patentu č. 29 948 a způsob pro přípravu ZSM-5 s malými krystaly je uveden v U.S. Patentu č. 4 060 568, U.S. Patentu č. 5 240 892 a U.S. Patentu č. 5 369 071. Zeolit je spojen pojivem z oxidu křemičitého, výhodně tak, aby alkylační katalyzátor obsahoval alespoň 70 % hmotnostních zeolitu, výhodněji 70-90 % hmotnostních a nejvýhodněji 75-85 % hmotnostních zeolitu, například okolo 80 % hmotnostních zeolitu. Použitý ZSM-5 má výhodně molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ větší než 40, výhodněji 60 až 80 a nejvýhodněji okolo 70.

Přestože je známo, že katalyzátory zeolitu se mohou selektovat úpravou se selektivními činidly, jako je koks nebo organosilikonové sloučeniny, upřednostňuje se, aby alkylační katalyzátory používané v tomto vynálezu takto upravovány nebyly. Konkrétně se upřednostňuje, aby katalyzátor ZSM-5 použitý v alkylačním kroku podle tohoto vynálezu měl parametr difúze, $D/(r^2 \times 10^6)$, pro 2,2-dimethylbutan alespoň 500, a výhodněji 700 až 2000, když se měří při teplotě 120 °C a tlaku 2,2-dimethylbutanu 60 torr (8 kPa), kde D je difúzní koeficient [cm^2/s] a r je poloměr krystalu [cm]. Požadované parametry difúze je možné odvodit ze sorpčních měření za předpokladu, že difúzní proces popisuje model rovinné plochy. Tedy pro dané zatížení sorbátu Q , je hodnota Q/Q_∞ , kde Q_∞ je ustálené zatížení sorbátu, je matematicky ve vztahu k $(D \cdot t / r^2)^{1/2}$, kde t je čas [s] potřebný k dosažení zatížení sorbátu Q . Grafická řešení pro model rovinné plochy jsou uvedeny v J. Crank, „The Mathematics of Diffusion“, Oxford University Press, Ely House, London, 1957.

Transalkylační katalyzátor použitý ve způsobu podle vynálezu je výhodně ZSM-5 a nejvýhodněji tento ZSM-5 z malých krystalů vázaný na oxid křemičitý, použitý jako alkylační katalyzátor. Alternativní transalkylační katalyzátory zahrnují jiné zeolity se středními póry s hraničním indexem od 2 do 12 (jak je definováno v U.S. Patentu č. 4 016 218), jako je ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 a ZSM-48. ZSM-11 je podrobně popsán v U.S. Patentu č. 3 709 979. ZSM-12 je popsán v U.S. Patentu č. 3 832 449. ZSM-22 je popsán v U.S. Patentu č. 4 556 477. ZSM-23 je popsán v U.S. Patentu č. 4 076 842. ZSM-35 je popsán v U.S. Patentu č. 4 016 245. ZSM-48 je detailněji

popsán v U.S. Patentu č. 4 234 231.

Zeolity s velkými póry, včetně těch s hraničním indexem menším než 2, jsou dále vhodné pro použití jako transalkylační katalyzátory ve způsobu podle tohoto vynálezu. Vhodné zeolity s velkými póry zahrnují zeolit beta, zeolit Y, ultrastabilní Y (USY), dealuminizovaný Y (Deal Y), mordenit, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18 a ZSM-20. Zeolit ZSM-14 je popsán v U.S. Patentu č. 3 923 636. Zeolit ZSM-20 je popsán v U.S. Patentu č. 3 972 983. Zeolit Beta je popsán v U.S. Patentu č. 3 308 069 a re. č. 28 341. Nízkosodíkové Ultrastabilní Y molekulární síto (USY) je popsáno v U.S. Patentech č. 3 293 192 a 3 449 070. Dealuminizovaný Y zeolit (Deal Y) se může připravit způsobem obsaženým v U.S. Patentu č. 3 442 795. Zeolit UHP-Y je popsán v U.S. Patentu č. 4 401 556.

Ostatní kyselé pevné oxidy, které se mohou použít pro katalýzu transalkylační reakce, zahrnují MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49 a MCM-56. MCM-22 a jeho použití ke katalýze syntézy alkylaromatických látek včetně ethylbenzenu je popsáno v U.S. Patentech č. 4 992 606, 5 077 445 a 5 334 795. PSH-3 je popsán v U.S. Patentu č. 4 439 409. SSZ-25 a jeho použití při alkylation aromatických látek je popsáno v U.S. Patentu č. 5 149 894. MCM-36 je popsán v U.S. Patentech č. 5 450 277 a 5 292 698. U.S. Patent č. 5 258 565 popisuje syntézu alkylaromatických látek včetně ethylbenzenu použitím katalyzátoru obsahujícího MCM-36. MCM-49 je popsán v U.S. Patentu č. 5 236 575. Použití MCM-49 ke katalýze syntézy alkylaromatických látek včetně ethylbenzenu je popsáno v U.S. Patentech č. 5 493 065 a 5 371 310. MCM-56 je popsán v U. S. Patentu č. 5 362 697. Použití MCM-56 pro katalýzu syntézy alkylaromatických látek včetně ethylbenzenu

je popsáno v U.S. Patentech č. 5 557 024 a 5 453 554.

Reaktanty

Reaktanty používané ve způsobu podle tohoto vynálezu zahrnují alkylovatelnou aromatickou sloučeninu a alkylační činidlo.

Termín „aromatický“ ve vztahu k alkylovatelným sloučeninám, které jsou zde užitečné, má být chápán podle svého v oboru používaného hlediska, které zahrnuje alkylem substituované a nesubstituované jednojaderné a vícejaderné sloučeniny. Sloučeniny aromatické povahy, které obsahují heteroatom, jsou užitečné za předpokladu, že při vybraných reakčních podmínkách nezpůsobí zničení katalyzátoru.

Substituované aromatické sloučeniny, které zde mohou být alkylovány, musí obsahovat alespoň jeden vodíkový atom přímo vázaný na aromatické jádro. Aromatické cyklické kruhy mohou být substituovány jedním nebo více alkylovými, arylovými, alkarylovými, alkoxyovými, aryloxyovými, cykloalkylovými, halogenidovými a/nebo jinými skupinami, které neinterferují s alkylační reakcí.

Vhodné aromatické uhlovodíky zahrnují benzen, naftalen, anthracen, naftacen, perylen, koronen a fenanthren, přičemž upřednostňovaný je benzen.

Obecně obsahují alkylové skupiny, které mohou vystupovat jako substituenty na aromatické sloučenině, přibližně od 1 do 22 uhlíkových atomů a obvykle přibližně od 1 do 8 uhlíkových atomů, nejčastěji přibližně od 1 do 4 uhlíkových atomů.

Vhodné alkylem substituované aromatické sloučeniny zahrnují toluen, xylen, isopropylbenzen, normální propylbenzen, alfa-methylnaftalen, ethylbenzen, mesitylen, duren, cymeny, butylbenzen, pseudokumen, o-diethylbenzen, m-diethylbenzen, p-diethylbenzen, isoamylbenzen, isohexylbenzen, pentaethylbenzen, pentamethylbenzen; 1,2,3,4-tetraethylbenzen; 1,2,3,5-tetramethylbenzen; 1,2,4-triethylbenzen; 1,2,3-trimethylbenzen, m-butyltoluen; p-butyltoluen; 3,5-diethyltoluen; o-ethyltoluen; p-ethyltoluen; m-propyltoluen; 4-ethyl-m-xylen; dimethylnaftaleny; ethylnaftalen; 2,3-dimethylantracen; 9-ethylantracen; 2-methylantracen; o-methylantracen; 9,10-dimethylfenantren; a 3-methylfenantren. Jako výchozí materiály je také možné použít alkylaromatické uhlovodíky s vyšší molekulovou hmotností a zahrnují aromatické uhlovodíky jako ty, které jsou produktem alkylace aromatických uhlovodíků olefinovými oligomery. Takovým produktům se často v oboru říká alkyláty a zahrnují hexylbenzen, nonylbenzen, dodecylbenzen, pentadecylbenzen, hexyltoluen, nonyltoluen, dodecyltoluen, pentadecyltoluen atd. Alkylát se velmi často získá jako složka s vysokým bodem varu, ve které se alkylová skupina připojená na aromatické jádro liší ve velikosti od přibližně C_6 do přibližně C_{12} . Když je požadovaným produktem kumen nebo ethylbenzen, tak tento způsob produkuje přijatelně malé množství vedlejších produktů jako xyleny. Tvorba xylenů může být v takových případech menší než přibližně 500 ppm.

Reformát obsahující podstatné množství benzenu, toluenu a/nebo xylenů představuje zvláště užitečný zdroj pro způsob alkylace podle tohoto vynálezu.

Alkylační činidla užitečná ve způsobu podle tohoto vynálezu obecně zahrnují alifatické nebo aromatické organické sloučeniny s jednou nebo více dostupnými alkylačními alifatickými skupinami schopnými reakce s alkylovatelnými aromatickými sloučeninami, přičemž tato s alkylační skupina výhodně obsahuje 1 až 5 uhlíkových atomů. Příklady vhodných alkylačních činidel jsou olefiny jako je ethylen, propylen, buteny a penteny; alkoholy (včetně monoalkoholů, dialkoholů, trialkoholů atd.) jako je methanol, ethanol, propanoly, butanoly a pentanoly; aldehydy jako je formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd a n-valeraldehyd; a alkylhalogenidy jako je methylchlorid, ethylchlorid, propylchloridy, butylchloridy a pentylchloridy, a tak dále.

Směsi lehkých olefinů jsou zvláště užitečné jako alkylační činidla v postupu alkylace podle tohoto vynálezu. Užitečnými alkylačními činidly jsou zde tedy směsi ethylenu, propylenu, butenů a/nebo pentenů, což jsou hlavní složky řady rafinačních toků, např. topného plynu, plynárenského plynu obsahujícího ethylen, propylen atd., plynu vniklého krakováním ropy obsahujícího lehké olefiny, rafinačních FCC propan/propylenových toků atd. Například typický FCC tok lehkých olefinů obsahuje následující složky:

	<u>Hmotnostní %</u>	<u>Molární %</u>
Ethan	3,3	5,1
Ethylen	0,7	1,2
Propan	4,5	15,3
Propylen	42,5	46,8
Isobutan	12,9	10,3
n.-Butan	3,3	2,6
Buteny	22,1	18,32
Pentany	0,7	0,4

Reaktanty ve způsobu podle vynálezu jsou výhodně benzen a ethylen a požadovaným produktem reakce je ethylbenzen.

Reakční podmínky

Reakce alkylace a transalkylace se mohou odehrávat v podmínkách kapalné fáze nebo v podmínkách plynné fáze nebo ve smíšených podmínkách kapalné a plynné fáze. Například jedna z těchto reakcí se může odehrávat v kapalné fázi nebo za podmínek smíšené kapalné a plynné fáze, zatímco jiná reakce se odehrává za podmínek plynné fáze. Avšak obě reakce se výhodně odehrávají za podmínek parní fáze.

Konkrétní podmínky pro provádění alkylace benzenu ethylenem v parní fázi mohou zahrnovat teplotu např. od přibližně 650 do 900 °F (343 až 482 °C), například od přibližně 700 do 850 °F (371 až 454 °C), tlak např. přibližně od atmosférického do přibližně 3000 psig (20 875 kPa), od přibližně 25 psig do přibližně 450 psig (172 až 3103 kPa), WHSV (Weight hour space selocity = prostorová rychlost) založené na ethylenu např. od přibližně

0,5 do přibližně 10 h^{-1} , od přibližně 0,5 do přibližně $2,0 \text{ h}^{-1}$ a molární poměr benzenu k ethylenu od 1:1 do 30:1.

Alkylace v kapalná fázi benzenu s ethylenem se může provádět při teplotách mezi 300 a 650 °F (150 až 340 °C), obvykle v rozsahu od 400 do 520 °F (205 až 270 °C). Tlaky během alkylace benzenu ethylenem v kapalné fázi mohou dosahovat výšky až přibližně 3000 psig (20 875 kPa), přestože obecně nepřesáhnou 1000 psig (7000 kPa). Reakce se může provádět za nepřítomnosti vodíku a odpovídající převládající tlaky odpovídají druhům reaktantů. Prostorová rychlost může být 0,1 až 20 WHSV, je založena na přísunu ethyleny. Upřednostňované objemové rychlosti pro alkylaci benzenu ethylenem v kapalné fázi zahrnují například rozsahy od přibližně 0,5 do přibližně 3 WHSV, od přibližně 0,75 do přibližně 2,0 WHSV (ethylen). Molární poměr benzenu k ethyleny v alkylačním reaktoru může být od 1:1 do 30:1, běžně od přibližně 5:1 do 20:1 a ve většině případů od přibližně 5:1 do 10:1.

Konkrétní podmínky pro provádění transalkylace benzenu polyethylbenzeny v plynné fázi mohou zahrnovat teploty např. od přibližně 260 °C do přibližně 482 °C, od přibližně 370 °C do přibližně 450 °C, tlak např. od přibližně atmosférického do přibližně 3000 psig (20 875 kPa), od přibližně 50 do přibližně 500 psig (345 až 3447 kPa), WHSV založenou na hmotnosti celkového přísunu plynné fáze do reakční zóny od přibližně 1 do přibližně 50 h^{-1} a molární poměr benzenu k polyethylbenzeny od přibližně 1:1 do přibližně 30:1.

Konkrétní podmínky pro provádění transalkylace benzenu polyethylbenzeny v kapalné fázi mohou zahrnovat teploty od přibližně 150 °C do přibližně 260 °C, tlaky 7000 kPa nebo

méně, WHSV založenou na hmotnosti celkového přísunu kapalné fáze do reakční zóny od přibližně 0,5 do přibližně 2,0 h⁻¹ a molární poměr benzenu k polyethylbenzenu od 1:1 do 30:1.

Způsob podle tohoto vynálezu, který používá smíšený katalyzátor zeolit ZSM-5 vázaný na oxid křemičitý velikosti krystalu zeolitu ne větší než 0,05 µm, např. 0,02-0,05 µm, jako katalyzátor alkylace, poskytuje oproti způsobům předchozího stavu techniky určité výhody. Konkrétně polyalkylovaná složka produktu alkylace obsahuje alespoň 40 % hmotnostních para-dialkyларomatických druhů. Co více, obsah para-diethylbenzenu v produktu alkylace je větší než 45 % hmotnostních, výhodně větší než 50 % hmotnostních celkového obsahu diethylbenzenu v produktu. Vysoký obsah para-diethylbenzenu usnadňuje následnou transalkylaci.

Krok alkylace způsobu podle vynálezu může být ovlivněn počáteční teplotou cyklu o 20-30 °F (11-17 °C) nižší, např. hodně pod 750 °F (400 °C), než konvenční EB způsoby v plynné fázi eventuálně prostřednictvím zvýšené odolnosti katalyzátorů vázaných na oxid křemičitý proti koksu ve srovnání se srovnatelnou směsí katalyzátoru vázaného na oxid hlinitý. Nižší počáteční teplota cyklu poskytuje delší cykly.

Navíc ZSM-5 vázaný na oxid křemičitý používaný jako katalyzátor alkylace ve způsobu podle vynálezu poskytuje nižší tvorbu xylenů s obsahem xylenů v produktu alkylace ne větším typicky než 900 ppm hmotnostních, výhodně není větší než 800 ppm hmotnostních. Konkrétně může způsob podle tohoto vynálezu poskytnout konverzi ethylenu alespoň 96 % hmotnostních, výhodně alespoň 96,5 % hmotnostních a méně než 800 ppm hmotnostních xylenů/EB, výhodně méně než 750 ppm

hmotnostních xylenů/EB, po 4 dnech v toku ethylenu při WHSV = 4, poměr aromatické látky/ethylen 50 a vstupní teploty 750 °F (400 °C). Dále může být použitím tohoto způsobu omezena produkce zbytkových produktů, což může poskytnout tok produktu bohatý na ethylbenzen obsahující ne více než 0,4 % hmotnostních, výhodně ne více než 0,3 % hmotnostních zbytkových produktů C₁₁₊.

V jednom provedení podle vynálezu se mohou kroky polyalkylace a transalkylace provádět v jednom reaktoru výhodně použitím stejného katalyzátorového lůžka recyklací polyalkylovaných aromatických produktů, např. toku bohatého na para-diethylbenzen, zpět do reaktoru alkylace. Takový způsob je zvláště užitečný tam, kde použitý ZSM-5 kompozitní katalyzátor vykazuje jak alkylační aktivitu, tak transalkylační aktivitu. Případně se může krok transalkylace provádět v transalkylačním reaktoru odděleného od alkylačního reaktoru. V takových případech může používat každý reaktor stejné nebo různé kompozitní katalyzátory ve svých odpovídajících katalyzátorových lůžkách. Zvláště upřednostňované provedení používá alkylační a/nebo transalkylační reaktor se čtyřmi až šesti katalyzátorovými lůžky.

Následující příklady poslouží pro další ilustraci způsobů a některých výhod tohoto vynálezu.

Příklad 1 Příprava katalyzátorů ZSM-5

Silikonem vázaný ZSM-5 katalyzátor

Katalyzátor vázaný na oxid křemičitý podle tohoto vynálezu byl formulován následujícím způsobem: 178 dílů

vysušeného kusu malých krystalů ZSM-5 (velikost 0,02 - 0,05 μm) se přidalo do kolového mísiče společně s 22 díly vysráženého oxidu křemičitého. Prášky se smíchaly a potom se přidalo 50 dílů koloidního oxidu křemičitého Ludox HS-40 společně s 12 díly 50% roztoku žíraviny a vody a 76 díly vody. Provedlo se promísení k zajištění uniformity mísené směsi, a potom se vzorek extrudoval přes cylindrickou lisovací matrici 1/16" (1,59 mm). Materiál se vysušil, a poté se provedla výměna s dusičnanem amonným s přidáním žíraviny, aby se snížila hladina sodíku na méně než 500 ppm. Po výměně se katalyzátor 3 hodiny dopředu pražil dusíkem při 900 °F (482 °C) a potom se pomalu zaváděl vzduch a katalyzátor se 6 hodin volně žíhal bez uhlíku při 1000 °F (538 °C). Na 4 hodiny se potom při 1000 °F (538 °C) přivedla vodní pára.

Hliníkem vázaný ZSM-5 katalyzátor

Srovnávací katalyzátor vázaný na oxid hlinitý byl formulován následující procedurou: 250 dílů vysušeného kusu malých krystalů ZSM-5 (velikost 0,02 - 0,05 μm) se přidalo do kolového mísiče společně se 164 díly pseudoboehmite hliníku. Prášek se zamíchal a potom se přidalo 238 dílů vody. Pro zaručení jednotvárnosti v kolovém mísiči se provedla mixáž a potom se vzorek protlačil skrz válcovou lisovací desku 1/16" (1,59 mm). Materiál se usušil a poté se 3 hodiny dopředu pražil dusíkem při 900 °F (482 °C) a potom se pomalu zaváděl vzduch a katalyzátor se 6 hodin žíhal bez uhlíku při 1000 °F (538 °C). Na 4 hodiny se potom při 1000 °F (538 °C) přivedla vodní pára.

Určení velikosti krystalu

Velikost krystalu ZSM-5 se měří jako malý krystal (0,02 až 0,05 μm) použitím transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

Určení difúzní bariery, D/r^2

Výběrem vhodných srovnávacích molekul se známými molekulárními rozměry (v rozsahu ≈ 4 až 10 angstromu ($0,4 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ μm)) je možné vyšetřit tvary a velikosti pórových průchodů v molekulárních sítích. Pro prozkoumávání zeolitů s malými, středními a velkými póry se vybírají molekuly z lineárních, rozvětvených a cyklických parafinů, stejně jako ze substituovaných benzenů. Data se sbírají použitím TA 2950 TGA. Do TGA se bere přibližně 30 mg. Po předchozím zpracování heliem při 500 °C se vzorek ochladí na sorpční teplotu, např. na 120 °C pro 2,2-dimethylbutan, a přivede se uhlovodík. Získaná surová data jsou hmotnost na čas. Vedle celkové sorpční kapacity uhlovodíků se získají také podíly reuptake, a to z lineární části grafu počátečního vychytávání na odmocninu z času. Poutím Crankovy rovnice (Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Ely House, London, 1957) pro geometrii rovné plochy se pro ZSM-5 odvodí následující rovnice:

$$D/r^2 (\times 10^{-6}) = 40834,5 \times (S/Q)^2$$

kde S je strmost a Q je kapacita pro n-C₆. Konstanta se spočítá nahrazením rovnovážné kapacity pro 2,2-dimethylbutan poměrem kapacit 2,2-dimethylbutanu k nC₆ pro čistý materiál.

Příklad 2 Testování zkušebního provozu

Katalyzátor v příkladě 1 se používal pro alkylaci benzenu ethylenem za podmínek zahrnujících WHSV ethyleny od 2 do 4 hod^{-1} , hmotnostní poměr benzenu k ethyleny 50, tlak 250 psig (1720 kPa) a teplotu od 730 °F do 780 °F (388 až 416 °C). Katalyzátor byl testován simulací na vrchu katalytického lůžka v reaktoru se 4 až 6 lůžky.

Jak ukazuje obr. 1, stabilita katalyzátoru pro katalyzátor vázaný na oxid křemičitý byla větší než srovnávacího katalyzátoru vázaného na oxid hlinitý při vstupní teplotě 750 °F (399 °C), jak byla naměřena konverzí ethyleny po několik dní v toku při WHSV ethyleny 4, hmotnostním poměru aromatických látek/ethyleny okolo 50.

Porovnaly se tvorby xylenů pro oba katalyzátory při provozních podmínkách, které poskytují stabilní provoz, tj. 750 °F (399 °C) pro silikonem vázaný katalyzátor a 780 °F (416 °C) pro hliníkem vázaný katalyzátor. Obr. 2 ukazuje výrazné snížení tvorby xyleny pro nový katalyzátor.

Tvorba diethylbenzenu (DEB) v alkylačním reaktoru je hlavním vedlejším produktem produkce ethylbenzenu. DEB reagují v transalkylačním reaktoru s benzenem, aby se konvertovaly zpět na ethylbenzen. Obr. 3 zobrazuje u tohoto vynálezu ve srovnání katalyzátorem vázaným na oxid hlinitý výrazný nárůst poměru para-diethylbenzenu/celkovému DEB při různých vstupních teplotách. Para-diethylbenzen se transalkylací snadněji konvertuje zpět na ethylbenzen. Katalyzátory se testují za srovnatelných podmínek (WHSV ethyleny 2, hmotnostní poměr benzen/ethylen okolo 50 a vstupní teploty 730-780 °F (388-416 °C) pro katalyzátoru

21.05.03

vázané na oxid křemičitý a 750-780 °F (399-416 °C) pro katalyzátory vázané na oxid hlinitý). K dispozici jsou také data pro silikonem vázaný katalyzátor při WHSV 2,4.

DEB konverze vykazovala za srovnatelných podmínek (WHSV ethylenu 2, hmotnostní poměr benzen/ethylen okolo 50 a vstupní teploty 750 °F (399 °C) pro katalyzátory vázané na oxid křemičitý a 780 °F (416 °C) pro katalyzátory vázané na oxid hlinitý) u obou katalyzátorů stejnou aktivitu DEB konverze, jak je zobrazeno na obr. 4. Katalyzátor vázaný na oxid křemičitý může být tedy užitečný jak v polyalkylačních, tak v transalkylačních reakcích.

Zastupuje:

Dr. Petr Kalenský v.r.



ŘÍŠSKÁ APOKRYFICKÁ KANCELÁŘ
DR. PETR KALENSKÝ
a PRÁVNÍK
129 00 Praha 2, Našova 2
Česká republika

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob alkylace aromatických látek, který obsahuje spojení přívodu obsahujícího aromatickou látku s alkylačním činidlem za přítomnosti katalyzátoru zeolitu ZSM-5 vázaného na oxid křemičitý, kde ZSM-5 nemá velikost krystalu větší než 0,05 μm , přičemž spojení se provádí za alkylačních podmínek pro poskytnutí produktu obsahujícího monoalkylovanou aromatickou složku a polyalkylovanou aromatickou složku, kde polyalkylovaná aromatická složka obsahuje alespoň 40 % hmotnostních para-dialkyларomatických druhů.

2. Způsob podle nároku 1, kde katalyzátor obsahuje alespoň 70 % hmotnostních zeolitu a zeolit nemá molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ větší než 40 a velikost krystalu má 0,02 až 0,05 μm .

3. Způsob podle nároku 1, kde katalyzátor obsahuje 70 až 90 % hmotnostních zeolitu a zeolit má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozsahu přibližně 60 až přibližně 80.

4. Způsob podle nároku 1, kde katalyzátor obsahuje 75-85 % hmotnostních zeolitu a zeolit má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ okolo 70.

5. Způsob podle nároku 1, kde zdroj obsahující aromatickou látku obsahuje benzen, alkylační činidlo obsahuje ethylen a para-dialkyларomatická látka je para-diethylbenzen.

6. Způsob podle nároku 5, kde alkylační podmínky zahrnují teplotu přibližně 650 až 900 °F (343 až 482 °C), tlak přibližně atmosférický až přibližně 3000 psig (20 684 kPa), WHSV založenou na ethyleny od přibližně 0,5 do přibližně 10,0 h⁻¹ a molární poměr benzenu k ethyleny od 1:1 do 30:1.

7. Způsob podle nároku 5, který poskytuje konverzi ethyleny alespoň 96 % hmotnostních konverze ethyleny po 4 dnech toku při WHSV ethyleny 4, poměru aromatických látek/ethyleny 50 a vstupní teplotě 750 °F (399 °C); a tvorbu para-diethylbenzenu/celku větší než 45 % hmotnostních při WHSV ethyleny 2, poměru aromatických látek/ethyleny 50 a vstupní teplotě 750 °F (399 °C).

8. Způsob podle nároku 1, kde katalyzátor má parametr difúze D/r^2 , pro 2,2-dimethylbutan alespoň 500, když se měří při teplotě 120 °C a tlaku 2,2-dimethylbutanu 60 torr (8 kPa).

9. Způsob podle nároku 1, kde katalyzátor má parametr difúze D/r^2 , pro 2,2-dimethylbutan alespoň 700 až 2000, když se měří při teplotě 120 °C a tlaku 2,2-dimethylbutanu 60 torr (8 kPa).

10. Způsob přípravy monoalkylované aromatické sloučeniny, který obsahuje:

i) spojení přívodu obsahujícího aromatickou látku s alkylačním činidlem v alkylačním reaktoru za přítomnosti alkylačního katalyzátoru ZSM-5 zeolitu vázaného na oxid křemičitý, kde ZSM-5 nemá velikost krystalu větší než 0,05 μm, spojení se provádí za alkylačních podmínek, aby se poskytl produkt obsahující monoalkylovanou aromatickou

složku a polyalkylovanou aromatickou složku, kde polyalkylovaná aromatická složka obsahuje alespoň 40 % hmotnostních para-dialkyларomatických druhů;

ii) oddělení polyalkylované aromatické složky od produktu, a

iii) spojení polyalkylované aromatické složky za přítomnosti nesubstituované aromatické látky a transalkylačního katalyzátoru za transalkylačních podmínek k poskytnutí toku bohatého na monoalkylované aromatické látky.

11. Způsob podle nároku 10, kde alkylační katalyzátor obsahuje alespoň 70 % hmotnostních zeolitu a zeolit má molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 60 až 80 a velikost krystalu 0,02 až 0,05 μm .

12. Způsob podle nároku 10, kde krok iii) se provádí v transalkylačním reaktoru odděleném od alkylačního reaktoru.

13. Způsob podle nároku 10, kde krok iii) se provádí recyklací toku bohatého na para-dialkyларomatické látky do alkylačního reaktoru.

14. Způsob podle nároku 10, kde transalkylační katalyzátor je silikonem vázaný kompozitní katalyzátor ZSM-5 zeolit s velikostí krystalu ne větší než 0,05 μm .

15. Způsob podle nároku 10, kde monoalkylovaná aromatická látka zahrnuje ethylbenzen, nátok obsahující aromatickou látku zahrnuje benzen, alkylační činidlo zahrnuje ethylen a para-dialkyларomatická látka je para-diethylbenzen.

16. Způsob podle nároku 15, kde alkylační podmínky zahrnují teplotu od přibližně 650 do 900 °F (343 až 482 °C), tlak přibližně atmosférický až přibližně 3000 psig (20 684 kPa), WHSV založenou na ethylenu přibližně 0,5 až přibližně 2,0 h⁻¹ a molární poměr benzenu k ethylenu 1:1 až 30:1.

17. Způsob podle nároku 15, který poskytuje konverzi ethylenu z alespoň 96 % hmotnostních a méně než 800 ppm xylenů/EB po 4 dnech při toku při WHSV ethylenu 4, hodnotě poměru aromatické látky/ethylenu 50 a vstupní teplotě 750 °F (399 °C); a poskytuje para-diethylbenzen ku celkovému diethylbenzenu větší než 45 % hmotnostních při WHSV ethylenu 2, hodnotě poměru aromatických látek/ethylenu 50 a vstupní teplotě 750 °F (399 °C).

18. Způsob podle nároku 15, kde tok bohatý na ethylbenzen neobsahuje více než 0,06 % hmotnostních zbytkových C₁₁₊.

19. Způsob podle nároku 11, kde katalyzátor má hodnotu parametru difúze D/r^2 pro 2,2-dimethylbutan alespoň 500, když se měří při teplotě 120 °C a tlaku 2,2-dimethylbutanu 60 torr (8 kPa).

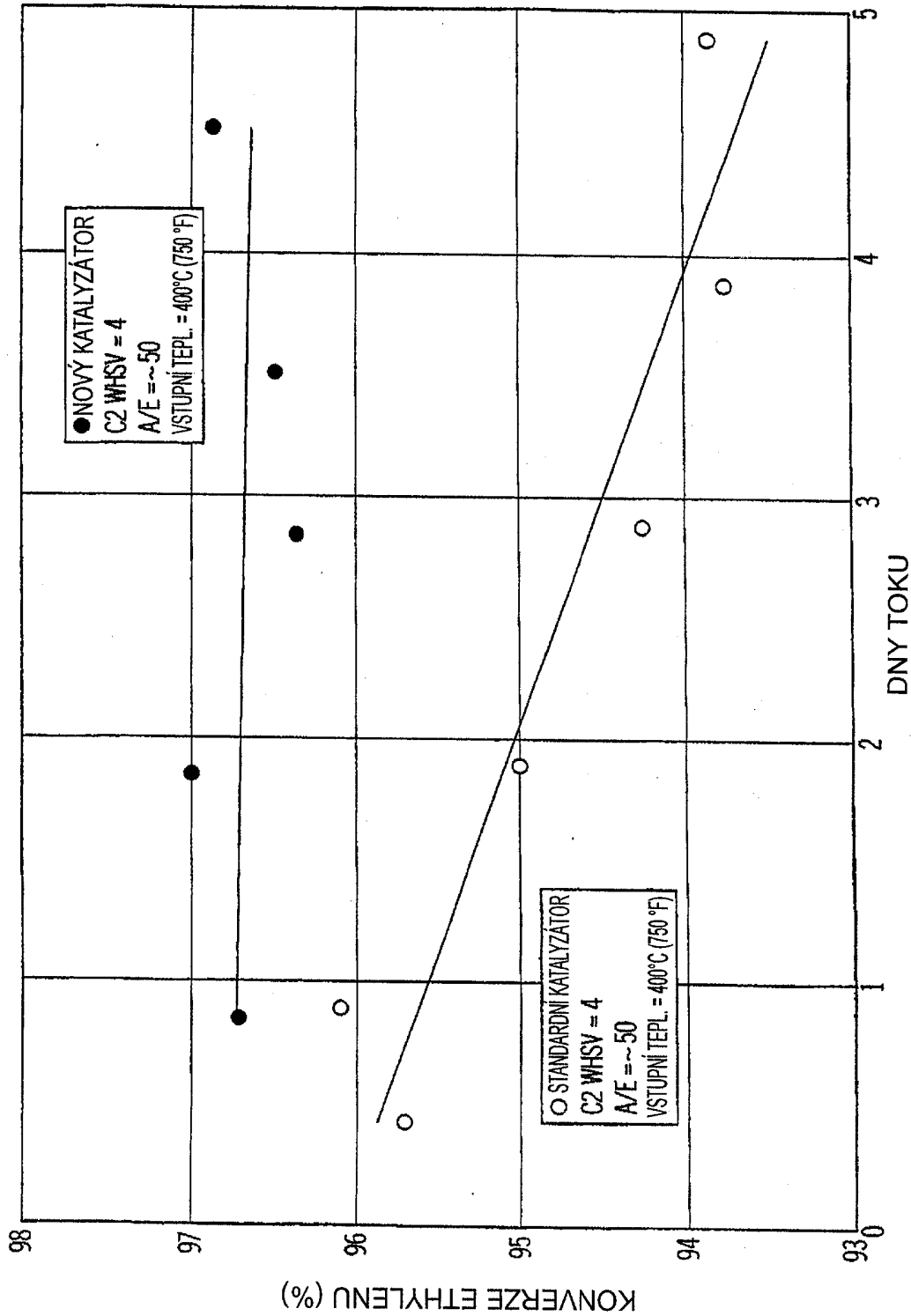
Zastupuje:

Dr. Petr Kalenský v.r.



SPOLÉČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VSELENA ZELENÝ DVORČEK KALENSKÝ
A PARTNERI
120 00 Praha 2, Holzkova 2
Česka republika

STÁRNUTÍ STANDARDNÍHO KATALYZÁTORU PŘI NÍZKÝCH TEPLOTÁCH

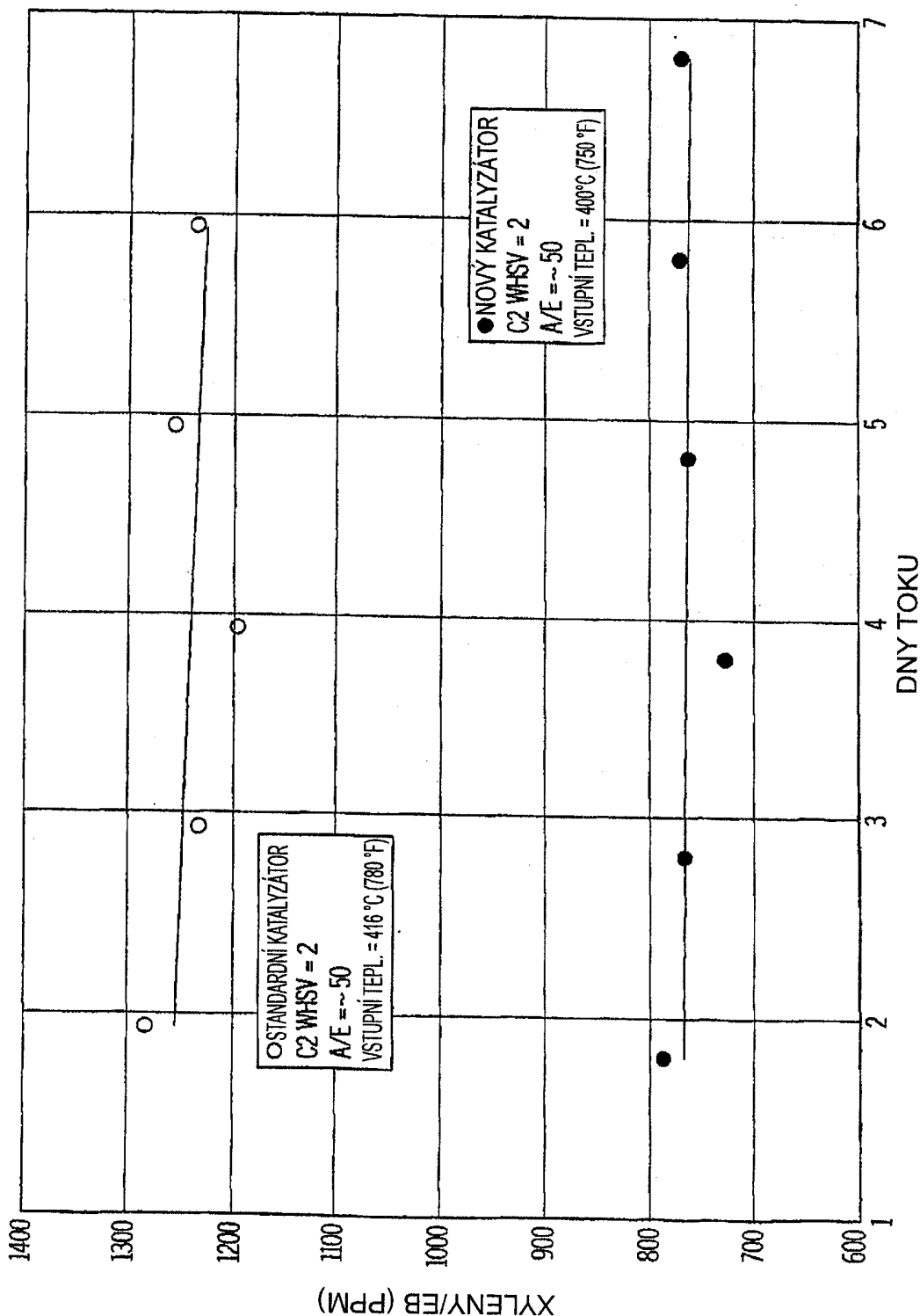


Obr. 1

21.05.03

2/4

NOVÝ KATALYZÁTOR VYRÁBÍ MÉNĚ XYLENŮ



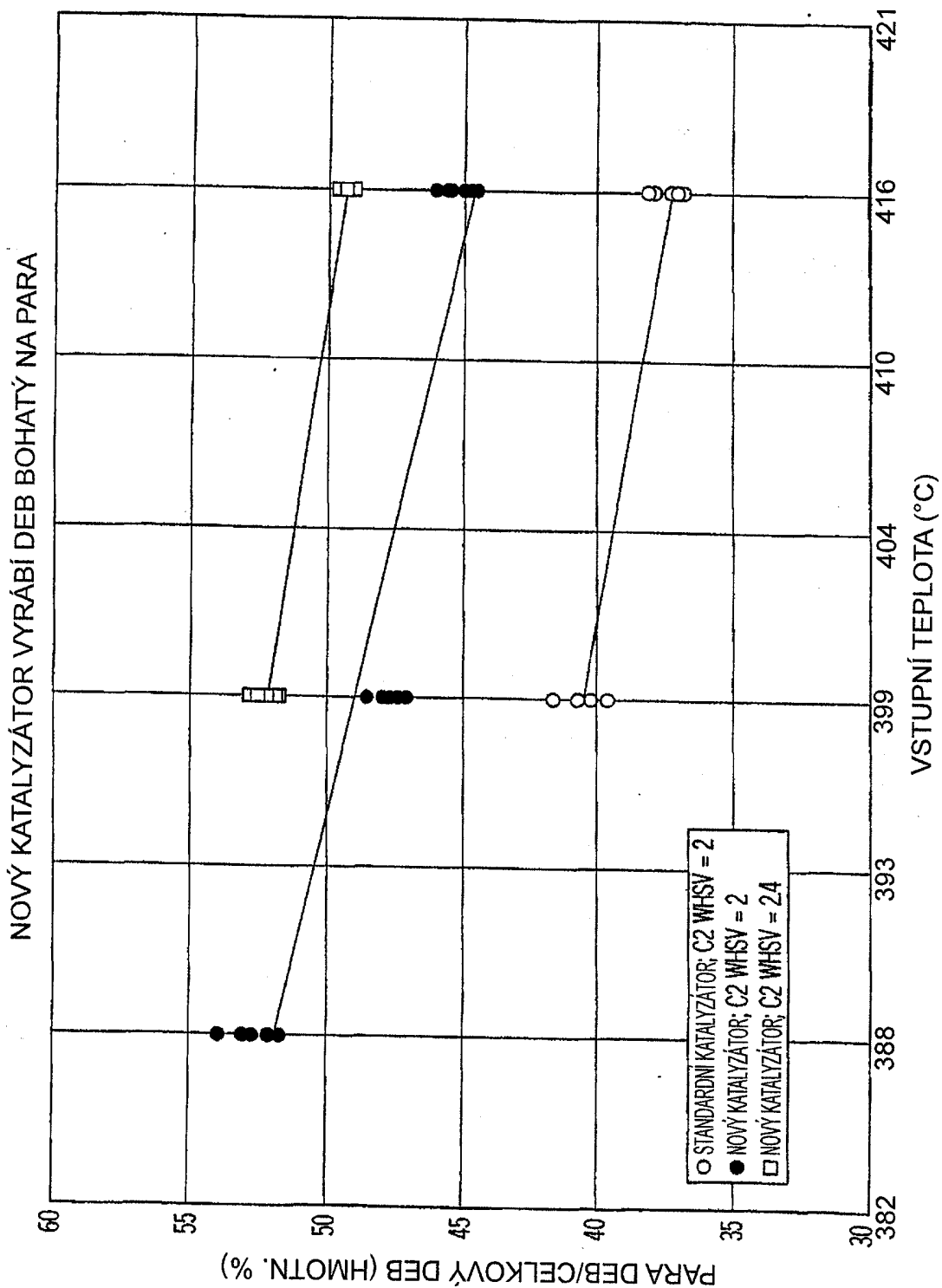
Obr. 2

[Signature]

JUDr. Petr Kalenský
 JEDLOVA

21.05.03

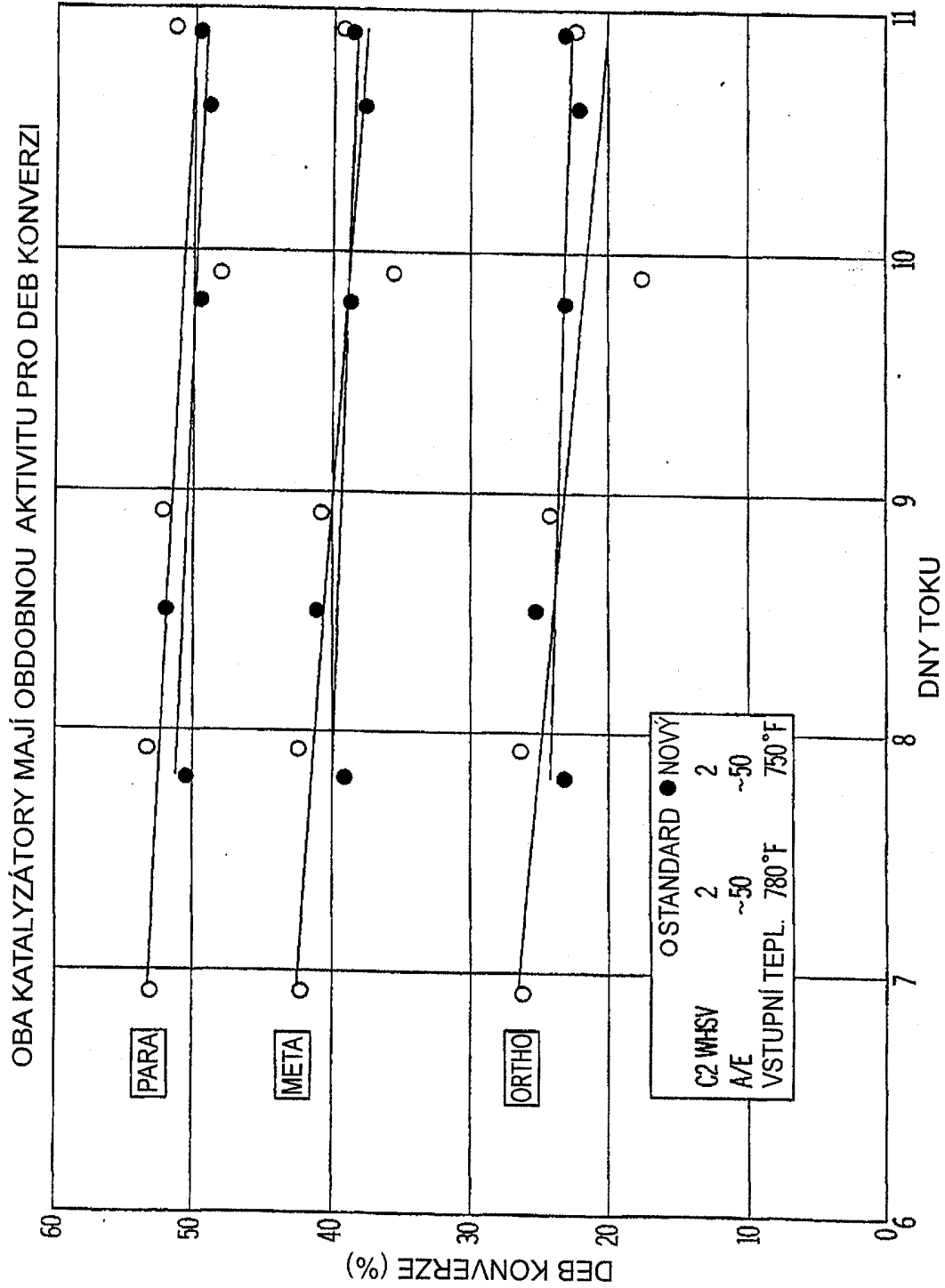
3/4



Obr. 3

JUDr. Petr Kalenský
advokát

4/4



Obr. 4