



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

212 946

(H)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 06 06 80

(21) PV 4009-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 6/12

(40) Zverejnené 31 08 81

(45) Vydané 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

NOVANSKÝ JOZEF doc.ing.CSc.

HUDEC PAVOL ing.

MORÁVEK ŠTEFAN ing.CSc., BRATISLAVA

ŠILHÁR STANISLAV ing., PEZINOK

(54)

Spôsob transalkylácie aromatických uhľovodíkov

1

Vynález sa týka transalkylácie aromatických uhľovodíkov v kvapalnej alebo plynnej fáze na katalyzátore, skladajúcom sa z kyslej zeolitovej zložky, matrice a kontaktnej zložky.

Hlavným zdrojom aromatických uhľovodíkov je katalytické reformovanie v poslednej dobe nahradzované pyrolýzou, popri koksovaní uhlia, ktoré sa podieľa na celkovej produkcii maximálne 10 %-ami. Pomer benzén:toluén:xylény sú v aromatických frakciách približne 10:40:40 pre reformovanie, 10:6:2 pre pyrolýzu a 10:1:4:0,5 pre koksovanie, z čoho vidieť, že pyrolýza produkuje hlavne benzén, kým reformovanie predovšetkým toluén a xylény.

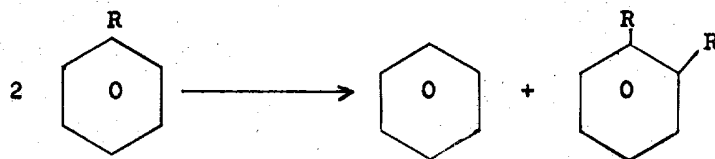
Pri porovnaní produkcie jednotlivých arómatov s dopytom ako surovín pre výrobu dôležitých syntetických vlákien, hmôt, živíc a iných petrochemikálií, vyplýva prebytok vyprodukovaného toluénu a veľké požiadavky na benzén a xylény. Zvýšené požiadavky na benzén sa riešia využívaním prebytkov toluénu v procese hydrodealkylácie toluénu na benzén a to hlavne vtedy, keď je prevažujúcim zdrojom arómatov pyrolýza.

Tieto nedostatky sú odstránené postupom podľa vynálezu, ktorý spočíva v spôsobe transalkylácie aromatických uhľovodíkov ako je toluén, individuálne arómaty C₈, C₉ alebo

ich zmesi, zmes toluénu s aromátmi C_9 a vyššími, aromatický rez s b.v. nad 78°C , alebo zmes benzénu s frakciou polyalkylbenzénov, ktorého podstata spočíva v tom, že nástrek aromatickej suroviny sa disproportionáciou a transalkyláciou spracuje na benzén a xylény, resp. polyalkylbenzény sa spracujú na kumén resp. etylbenzén tak, že sa nechá prechádzať v prostredí vodíka, alebo vodík obsahujúceho plynu pri teplote 200 až 600°C , tlaku $0,1$ až $6,0$ MPa, priestorovej rýchlosti $0,5$ až 10 h^{-1} a pomere H_2 : uhľovodíku = 1 až $25 : 1$ mol/mol cez katalyzátor, ktorý sa skladá:

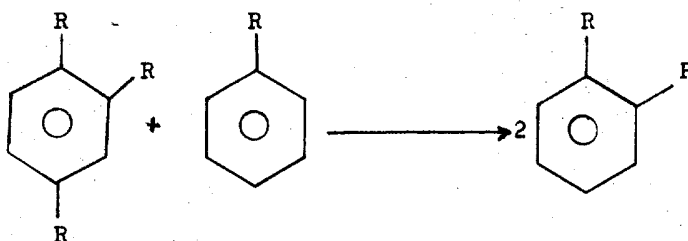
- z 10 až 90% hmotnostných aktívnej kyslej zložky, ktorú tvorí syntetický hlinítokremičitan alebo zmes zložená z 1 až 95 dielov syntetického a do 100 dielov doplnená prírodným hlinítokremičitanom, s pomerom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ až $100 : 1$ mol/mol, vnútorným priemerom pórov $0,3$ až $1,2\text{ nm}$ a s obsahom alkalických kovov, vyjadrených ako ich kysličníky pod 5% hmotnostných, a ďalej prípadne s obsahom ostatných kationov kovov I.b ako aj II.b, VI.b, alebo VIII. skupiny;
- z 10 až 90% matrice, ktorú môže tvoriť α , β , γ -alumina, SiO_2 , amorfny prírodný alebo syntetický aluminosilikát, prírodné hlinky obsahujúce bentonit, kaolinit, halloyzit a to buď neupravenej, alebo roztokmi minerálnych kyselín, zásad solí alebo organických činidiel upravovanej, a to jednorazovo a viackrát o ich koncentracii $0,01$ až 10 M pri teplote 5 až 130°C počas $0,5$ až 240 hodín;
- z $0,01$ až 30% hmotnostných aspoň jedného z kovov I.b, II.b, VI.b, VIII. skupiny alebo lantanidov vo forme elementárneho kovu, kysličníkov alebo sírníkov.

Disproportionácia alkylaromátov prebieha ako vratná reakcia dvoch molekúl alkylaromátu za vzniku dvoch nových aromátov s rôznym počtom alkylových skupín na jadre. Napr. pre monoalkylbenzén bude reakcia disproportionácie:



kde R-metyl, etyl, propyl, atď.

Transalkylácia aromatických uhľovodíkov prebieha ako reakcia dvoch molekúl aromátov s rôznym počtom alkylov na jadre (alebo aj bez alkylu), pričom vznikajú dve molekuly nových aromátov, ktoré môžu byť aj rovnaké. Napríklad pre transalkyláciu trialkylbenzénu s monoalkylbenzénom (kde je alkyl všade rovnaký) platí rovnica:



Upravené zeolity ponúkajú vysokú koncentráciu katalyticky aktívnych kyslých centier potrebných pre priebeh týchto reakcií, na veľkom povrchu, ktorý sa vyznačuje pravidelnými pórami molekulových rozmerov.

Prínos tohoto vynálezu spočíva v možnosti toluénu v procese disproporcionácie toluénu na benzén a xylény, a v transalkylaácii toluénu s trimetylbenzénom na hlavný produkt - xylény. Okrem výhody, že sa z prebytkového toluénu produkuje nielen benzén, ale aj cenné xylény, sa proces vyznačuje možnosťou spracovať pri transalkylácii menej využívané alebo vôbec nevyužívané trimetylbenzény, resp. celú C_{9+} aromatickú frakciu na xylény. Podobne je možné C_{9+} aromáty transalkylovať aj s benzénom. Ďalšia oblasť využitia transalkylačných katalyzátorov je zúžitkovanie frakcií polyalkylbenzénov z výroby kuménu, resp. etylbenzénu alkyláciou. Tieto polyalkylbenzény sa môžu transalkylovať s benzénom na kumén, resp. etylbenzén, čím sa využijú na zvýšenie produkcie žiadaných arómatov.

Napríklad od disproporcionácie čistého toluénu na benzén a xylény môžeme pridávaním trimetylbenzénov do nástreku prechádzať k transalkylácii toluénu s trimetylbenzénom na hlavný produkt - xylény, a pri nástreku čistých trimetylbenzénov budú hlavné produkty xylény a tetrametylbenzény. Podobne sa dajú transalkylovať etyltoluény s benzénom na etylbenzén a toluén, trimetylbenzény s benzénom na toluén a xylény a podobne. Výhodne je tiež využitie frakcií polyalkylbenzénov z výroby kuménu alebo etylbenzénu alkyláciou. Tieto polyalkylbenzény sa môžu transalkylovať s benzénom na etylbenzén alebo kumén, čím sa využijú odpadové aromatické frakcie na zvýšenie produkcie žiadaných arómatov. Táto veľká pružnosť v možnostiach zmeny zložiek nástreku patrí k veľkým výhodám transalkylácií.

Spôsob transalkylácie alkylarómatov na zeolitových katalyzátoroch je popísaný v nasledujúcich príkladoch bez toho, aby sa len na tieto vzťahoval.

Príklad 1

100 váhových dielov zeolitu typu Y v Na-forme (NaY) sa zmiešalo s 1000 váhovými dielmi 1 M vodného roztoku dusičnanu amonného a zmes sa refluxovala za stáleho miešania 3 hodiny pri teplote varu. Po usadení zeolitu a odsatí roztoku sa zeolit premyl destilovanou vodou a iónová výmena sa opakovala ešte 9 krát. Vzniknutá NH_4 forma zeolitu Y sa premývala destilovanou vodou do neutrálnej reakcie na NO_3 a po vysušení sa kalcinovala pri $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ tri hodiny, čím sa previedla na H-formu. Zloženie a povrchové vlastnosti NaY a HY sú v tabuľke 1.

212 948

Tabuľka 1

	Zloženie (hmot. %)				
	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
NaY	26,50	48,04	15,75	9,41	0,15
HY	28,86	53,50	16,96	9,34	0,11
	Povrch m ² /g		Objem pórov cm ³ /g		
NaY	754		0,34		
HY	783		0,39		

Príklad 2

30 váhových dielov zeolitu HY z príkladu č. 1 sa zmiešalo s 20 váhovými dielmi kyselinovo-upraveného bentonitu a s 50 váhovými dielmi γ -aluminy. Zmes sa impregnovala vodným roztokom dusičnanu nikelnatého tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 3 % (hmot.) Ni. Po vysušení a kalcinácii pri 450 °C 3 hodiny sa katalyzátor redukoval priamo v reaktore v prúde vodíka 180 ml/min. pri tlaku 0,1 MPa a teplote 420 °C 2 hodiny. Pri disproportionácii toluénu s obsahom 0,01 % halogén-uhľovodíkov na tomto katalyzátore pri 440 °C, tlaku 2,5 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹ a mol. pomere H₂ : toluén = 10 : 1 mali kvapalné reakčné produkty nasledovné zloženie (v mólových %): 1 % ľahkých produktov, 2 % nenasýtených produktov, 13,0 % benzénu, 73,5 % toluénu, 8,6 % C₈ arómatov a 0,8 % C₉ arómatov.

Príklad 3

30 váhových dielov zeolitu HY z príkladu č. 1 sa zmiešalo so 70 váhovými dielmi γ -aluminy, a zmes sa impregnovala vodným roztokom H₂PtCl₆ tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 0,5 % váh. Pt. Po vysušení a kalcinácii pri 450 °C 3 hodiny sa katalyzátor redukoval v reaktore 2 hodiny v prúde vodíka 180 ml/min. pri teplote 420 °C, tlaku 0,1 MPa. Pri disproportionácii m-xylénu na tomto katalyzátore pri teplote 450 °C, tlaku 1,6 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹ a mó. pomere H₂ : m-xylén = 10 : 1 mali kvapalné reakčné produkty nasledovné zloženie (v mólv. %): 0,9 % ľahkých produktov, 1,9 % nasýtených produktov, 0,4 % benzénu, 8,7 % toluénu, 1,7 % etylbenzénu, 16,0 % p-xylénu, 43,8 % m-xylénu, 18,1 % o-xylénu, 0,5 % etyltoluénov, 7,2 % trimetylbenzénov a 0,8 % C₁₀ arómatov.

Príklad 4

30 váhových dielov zeolitu HY z príkladu č. 1 sa zmiešalo so 70 váhovými dielmi γ -aluminy, a zmes sa impregnovala roztokom chloridu paladnatého tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 0,5 % Pd hmot. Po vysušení sa katalyzátor kalcinoval pri 450 °C

3 hodiny a redukoval priamo v reaktore 2 hodiny v prúde vodíka 180 ml/min. pri teplote 420 °C a tlaku 0,1 MPa. Pri disproporcionácii toluénu pri teplote 420 °C, tlaku 2,5 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹ a mol. pomere H₂ : toluén = 10 : 1 mali kvapalné reakčné produkty nasledovné zloženie (v mol. %) : 4,1 % ľahkých produktov, 1,9 % nasýtených produktov, 18,7 % benzén, 57,1 % toluénu, 15,4 % C₈ arómatov, 2,3 % C₉ arómatov a 0,3 % C₁₀ arómatov.

Príklad 5

Na katalyzátore 0,5 % Pd/30 % HY + 70 % aluminu, pripravenom v príklade 4, sa uskutočnila transalkylácia frakcie diizopropylbenzénov (polyalkylbenzénov z výroby kuménu alkyláciou benzénu propylénom) s benzénom. Pri teplote 340 °C, tlaku 2,4 MPa, priestorovej rýchlosti 1 h⁻¹, a mol. pomere H₂ : uhľovodíky = 10 : 1 bolo zloženie kvapalných reakčných produktov nasledovné (v mol. %):

	ľahké	nasýtené	benzén	toluén
surovina	-	-	57,0	-
produkty	0,5	2,6	57,5	1,1

	C ₈ arom.	kumén	diizopropylbenzén	ťažšie
surovina	-	1,4	29,6	12,0
produkty	0,5	19,3	6,0	3,0

Príklad 6

100 váhových dielov syntetického mordenitu v Na-forme (NaM) sa zmiešalo s 1000 váh. dielmi vodného roztoku 2N kyseliny soľnej a refluxovalo pri teplote varu zmesi za stáleho miešania 3 hodiny. Po usadení zeolitu sa roztok odsal, zeolit sa premyl destilovanou vodou a dealuminácie s roztokom 2N NaCl sa opakovala ešte 4 krát. Potom sa zeolit ešte podobným spôsobom iónovo vymieňal 5 krát s vodným roztokom 1 M dusičnanu amonného. Výsledný dealuminovaný mordenit v NH₄ forme sa premýval destilovanou vodou do neutrálnej reakcie na NO₃. Po vysušení sa kalcinoval pri 450 °C 3 hodiny, čím sa previedol na H-formu (HM). Zloženie a povrchové vlastnosti zeolitov NaM a HM sú v tabuľke:

Zloženie (hmot. %)

	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
NaM	13,06	89,24	10,52	5,25	0,28
HM	6,56	87,97	3,77	0,04	0,21

212 946

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol/mol	povrch m ² /g	objem pórov cm ³ /g
NaM	11,19	364	0,137
HM	39,73	435	0,289

Príklad 7

30 váhových dielov HM, ktorý bol pripravený v príklade 6, sa zmiešalo so 65 váh. dielmi γ - aluminy a s 5 váhovými dielmi kaolinitu. Zmes sa impregnovala roztokom chloridu paladnatého tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval 0,5 % Pd hmot. Po vysušení sa katalyzátor kalcinoval pri 450 °C 3 hodiny, a v reaktore sa redukoval prúdom vodíka 180 ml/min. pri tlaku 0,1 MPa, teplote 420 °C dve hodiny. Na tomto katalyzátore bolo pri disproporcionácii toluénu pri 400 °C, tlaku 1,6 MPa, priestorovej rýchlosti 2 M⁻¹ a mol. pomere H₂ : toluén = 10 : 1 nasledovné zloženie kvapalných reakčných produktov (v mol %): 3,6 % ľahkých produktov, 1,0 % nasýtených produktov, 20,8 % benzénu, 48,8 % toluénu, 21,5 % C₈ aromátov, 4,2 % C₉ aromátov a 0,2 % C₁₀ aromátov.

Príklad 8

Na katalyzátore, pripravenom v príklade 7 sa transalkylovala zmes toluénu a 1,2,4-trimetylbenzénu. Zloženie kvapalných reakčných produktov pri teplote 400 °C, tlaku 1,6 MPa, priestorovej rýchlosti 2 h⁻¹ a mol. pomere H₂ : uhľovodík = 10 : 1 je uvedené v tabuľke:

	ľahké	nasýtené	benzén	toluén
surovina	-	-	-	83,1
produkty	1,8	0,3	13,3	42,3

	C ₈ arom.	C ₉ arom.	C ₁₀ arom.
surovina	-	16,9	-
produkty	32,4	9,1	0,8

Príklad 9

20 váhových dielov syntetickej aluminy v H-forme (HM) pripravenej podľa príkladu 6 sa zmiešalo s 20 váhovými dielmi kyselinovo-aktivovaného prírodného mordenitu a s 60 váh. dielmi γ - aluminy. Zmes sa impregnovala roztokom chloridu paladnatého tak, aby katalyzátor obsahoval 0,5 % Pd. Po vysušení pri 105 °C a kalcinácií pri 450 °C sa redukoval katalyzátor prúdom vodíka prietoku 180 ml/min. pri tlaku 0,1 MPa a 420 °C 3 hodiny. Pri 400 °C, tlaku 2,5 MPa, priestorovej rýchlosti 2,5 hod.⁻¹ a molárnom pomere H₂ : toluén = 10 : 1 bolo zloženie kvapalných produktov reakcie nasledovné (hmot. %):

0,12 % ľahké uhľovodíky; 0,1 nasýtené uhľovodíky; 18,7 % benzén; 56,5 % toluén;
20,4 % C₈ aromáty; 3,1 % C₉ aromáty; 0,1 % C₁₀ aromáty;

Príklad 10

Na katalyzátore, pripravenom v príklade 9 sa uskutočnila transalkylácia benzénu s C₉ aromatickou frakciou. Zloženie suroviny a kvapalných reakčných produktov transalkylácie prebiehajúcej pri 400 °C, tlaku 1,5 MPa a priestorovej rýchlosti 1,5 h⁻¹ a molárnom pomere H₂ : uhľovodíku je v tabuľke:

	ľahké	nasýtené	benzén	toluén	etylbenzén	xylén
suroviny	-	-	66,4	-	-	-
produkty	2,2	3,4	54,7	21,3	7,9	6,4

	propylbenzén	etyltoluény	trimetylbenzén	C ₁₀ aromatické
suroviny	5,3	24,2	4,1	-
produkty	0,1	3,1	0,5	0,4

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob transalkylácie aromatických uhľovodíkov, ktorými môže byť toluén, individuálne aromáty C₈, C₉ alebo ich zmesi, zmes toluénu s aromátmi C₉ a vyššími, aromatický rez s teplotou varu nad 78 °C, zmes benzénu s frakciou polyalkylbenzénov vyznačujúci sa tým, že tieto reagujú v prostredí vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu pri teplote 200 až 600 °C, tlaku 0,1 až 6,0 MPa, priestorovej rýchlosti 0,5 až 10 h⁻¹ a pomere H₂ : spracováanej frakcii = 1 až 25 : 1 mol/mol cez katalyzátor, ktorý sa skladá

a) z 10 až 90 % hmotnostných kyslej zložky, ktorú tvorí syntetický kryštalický hlinítokremičitan alebo zmes zložená z 1 až 95 dielov syntetického a do 100 dielov doplnená prírodným hlinítokremičitanom s pomerom SiO₂ : Al₂O₃ = 4 až 100 : 1 mol/mol s vnútorným priemerom pórov 0,3 až 1,2 nm a s obsahom alkalických kovov, vyjadrených vo forme kyslíčnikov do 5 % hmotnostných, a ďalej prípadne s obsahom ostatných kationov I.b, ako aj II.b, VI.b, alebo VIII. skupiny

b) z 10 až 90 % matrice, ktorú môžu tvoriť α , β , γ -alumina, SiO₂, amorfny prírodný alebo syntetický aluminosilikát, prírodné hlinky obsahujúce bentonit, kaolinit, halloyzit, a to neupravenej alebo 0,01 až 10 M roztokmi minerálnych kyselín, zásad, solí alebo organických činidiel upravenej, a to jednorázovo alebo viacnásobne, pri teplote 5 až 130 °C počas 0,5 až 240 hodín,

c) z 0,01 až 30 % hmotnostných aspoň jedného z kovov I.b, II.b, VI.b, VIII. skupiny alebo lantanidov vo forme elementárneho kovu, kyslíčnikov alebo siřníkov.