

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 95692

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.11.75 (P. 185091)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

MKP C07c 5/22

Int. Cl.² C07C 5/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Rajmund Chojnacki, Adam Leszczyński, Zygmunt Lisicki,
Józef Obłój, Witold Tęcza, Stanisław Mańka,
Mieczysław Mierzejewski, Andrzej Henryk Praxmayer

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

Sposób katalitycznego otrzymywania p-i-o-ksylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p-ksylenu i o-ksylenu przez izomeryzację mieszaniny ksylenów- głównie m-ksylenu. Mieszaninę tę stanowi frakcja ksylenowa pochodzenia petro- lub karbochemicznego zawierająca około 21% p-ksylenu, 22% o-ksylenu, 55% m-ksylenu oraz etylobenzen, z której wydziela się o-ksylen na drodze destylacji frakcjonowanej, a następnie wydziela się p-ksylen na drodze niskotemperaturowej krystalizacji. Para ksylen stosowany jest do produkcji bezwodnika tereftalowego, który stanowi surowiec do produkcji włókien poliestrowych, natomiast z o-ksylenu otrzymuje się bezwodnik ftalowy stosowany jako surowiec do produkcji plastifikatorów dla tworzyw sztucznych.

W procesie izomeryzacji ksylenów surowiec stanowi mieszanina węglowodorów aromatycznych C_8 , z których uprzednio wydzielone zostały główne ilości izomerów orto i para ksylenu. Mieszanina ta zwykle charakteryzuje się składem:

etylobenzen	8–20% wag.
p-ksylen	6–10% wag.
o-ksylen	6–9% wag.
m-ksylen	do 100%

Znany jest proces izomeryzacji ksylenów prowadzony w skali przemysłowej w fazie gazowej (bez wodoru) w obecności katalizatora glinokrzemianowego w układzie reaktorowym typu „Termofor”. Stosowany jest także proces izomeryzacji ksylenów opracowany przez firmę „Maruzen”, w którym katalizator stanowią metale nieszlachetne naniesione na glinokrzemian. Ostatnio firma „Mobil” opracowała proces izomeryzacji pod nazwą LTI, który prowadzi się w fazie ciekłej wobec katalizatora zeolitowego. Wyżej wymienione procesy prowadzi się bez użycia wodoru.

Opracowano również technologie izomeryzacji ksylenów w oparciu o katalizatory posiadające zdolność izomeryzacji obok ksylenów również etylobenzenu, które jednocześnie charakteryzują się dłuższym okresem aktywnej pracy i mniejszą zdolnością krakowania w porównaniu z katalizatorem glinokrzemianowym. Zastosowano je w procesie „Octafining” (katalizator Pt na Al_2O_3 lub $Al_2O_3(SiO_2)$), który prowadzi się w fazie gazowej w atmosferze wodoru.

Wyżej wymienione procesy katalityczne izomeryzacji ksylenów charakteryzują się tym, że obok głównych produktów tworzą się również, w wyniku reakcji ubocznych, niepożądane produkty jak np. benzen (do 1,5%), toluen (do 5%) oraz trójmetylobenzyny (do 2%).

Stwierdzono, że można w znacznym stopniu zahamować wyżej wymienione procesy uboczne poprzez wprowadzenie do surowca wsadowego: benzenu, toluenu oraz węglowodorów aromatycznych C_9 (trójmetylobenzyny) w ilościach, które tworzą się zwykle, w czasie prowadzenia procesu izomeryzacji, z głównego surowca. Ilości tworzących się produktów ubocznych benzenu, toluenu i trójmetylobenzenów zależą w znacznym stopniu od stosowanego katalizatora i parametrów procesu.

Sposób według wynalazku polega na poddaniu procesowi izomeryzacji mieszaniny ksylenów zubożonej w p-ksylen i o-ksylen przez wprowadzenie dodatku benzenu, toluenu i trójmetylobenzenów, w ilościach, które zwykle powstają w danym reżimie technologicznym. Proces prowadzi się w temperaturze 415–460°C pod ciśnieniem 17 do 30 atn, z dodatkiem gazu wodoronośnego w obecności katalizatora Pt/Al_2O_3 . Z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej wydziela się o- i p-ksylen znanym sposobem.

Przykład I. Proces izomeryzacji ksylenów prowadzono w ciśnieniowym reaktorze typu przepływowego, w którym znajdował się katalizator Pt/Al_2O_3 o następujących właściwościach fizycznych: powierzchnia właściwa 250 m²/g, gęstość pozorna 1,120 g/cm³, gęstość rzeczywista 2,530 g/cm³, średni promień kapilar 29 Å°, porowatość 55,7%. Zastosowano surowiec o składzie: etylobenzen 11,68%, p-ksylen 10,54%, m-ksylen 52,26%, o-ksylen 25,42%. Parametry procesu: temperatura 420°C, ciśnienie 20 atn, stosunek molowy H_2 : surowiec = 10:1, obciążenie katalizatora = 2,1 l/godz. W uzyskanym produkcie stwierdzono: 18,15% p-ksylenu, 23,9% o-ksylenu, 43,36% m-ksylenu, 8,3% etylobenzenu oraz produkty uboczne reakcji w ilościach: benzen 0,6%, toluen 2,89%, trójmetylobenzyny 1,11%, co oznacza, że łączna ilość produktów ubocznych wyniosła 4,6%. Następnie prowadzono proces w warunkach jak wyżej zmieniając skład surowca wsadowego poprzez dodanie do wyżej wymienionego 1,91% toluenu, 0,2% benzenu oraz 0,53% trójmetylobenzenów. W produkcie stwierdzono zawartość: 18,22% p-ksylenu, 23,3% o-ksylenu, 43,51% m-ksylenu, 9,68% etylobenzenu oraz produkty uboczne w ilościach: benzen 0,39%, toluenu 2,32%, trójmetylobenzyny 0,85%, co oznacza, że tym przypadku łączna ilość nowopowstałych produktów ubocznych wyniosła 0,92%.

Przykład II. Proces izomeryzacji ksylenów prowadzono jak w przykładzie 1 zmieniając tylko parametry procesu: temperatura 430°C, ciśnienie 30 atn. W produkcie uzyskanym z surowca nie zawierającego benzenu, toluenu i trójmetylobenzenów stwierdzono: 19,01% p-ksylenu, 22,3% o-ksylenu, 42,52% m-ksylenu, 7,82% etylobenzenu oraz produkty uboczne w ilościach: benzen 1,84%, toluen 5,16%, trójmetylobenzyny 2,12%, co oznacza, że łączna ilość produktów ubocznych wyniosła 9,12%. Następnie prowadzono proces w warunkach jak wyżej stosując zmodyfikowany skład surowca, jak w przykładzie 1. W tym przypadku w uzyskanym produkcie stwierdzono: 18,85% p-ksylenu, 22,4% o-ksylenu, 42,39% m-ksylenu, 7,56% etylobenzenu oraz produkty uboczne w ilościach: benzen 0,74%, toluen 4,26%, trójmetylobenzyny 1,05%, co oznacza, że łączna ilość nowopowstałych produktów ubocznych wyniosła 3,41%.

Przykład III. Proces izomeryzacji ksylenów prowadzono w warunkach jak w przykładzie 1. Z surowca nie zawierającego benzenu, toluenu i trójmetylobenzenów stwierdzono: 17,23% p-ksylenu, 20,30% o-ksylenu, 48,02% m-ksylenu, 8,70% etylobenzenu oraz produkty uboczne w ilościach: benzen 0,56%, toluen 2,73%, trójmetylobenzyny 0,98%, co oznacza, że łączna ilość produktów ubocznych wyniosła 4,27%. Następnie prowadzono proces stosując surowiec jak wyżej z dodatkiem: benzen 0,3%, toluen 2,5%, trójmetylobenzyny 0,8%. W tym przypadku uzyskany produkt zawierał: 17,92% p-ksylenu, 19,89% o-ksylenu, 47,78% m-ksylenu, 8,62% etylobenzenu oraz produkty uboczne w ilościach: benzen 0,38%, toluen 2,78%, trójmetylobenzyny 0,88%, co oznacza, że dodatkowo powstała łączna ilość produktów ubocznych wyniosła 0,44%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego otrzymywania para- i orto-ksylenu w procesie izomeryzacji głównie m-ksylenu prowadzonym w temperaturze 415–460°C, pod ciśnieniem 17–30 atn, w atmosferze gazu wodoronośnego w obecności katalizatora Pt/Al_2O_3 , z n a m i e n n y t y m, że prowadzi się go stosując surowiec z dodatkiem benzenu, toluenu i trójmetylobenzenów w ilości zbliżonej do ilości, która tworzy się w czasie trwania procesu w danym reżimie technologicznym.