

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.07.2001**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.08.2000**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/639555**  
(33) Země priority: **US**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:  
**(Věstník č: 4/2004)**  
(86) PCT číslo: **PCT/US2001/023528**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/014240**

(21) Číslo dokumentu:

**2003-227**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> :  
**C 07 B 63/00**  
**C 07 C 2/66**  
**C 07 C 15/02**  
ⓂC 07 C 7/13)

(71) Přihlašovatel:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.,**  
Baytown, TX, US

(72) Původce:

Venkat Chaya R., Sedona, AZ, US  
Huang Yun-Yang, Voorhees, NJ, US  
Degnan Thomas P., Moorestown, NJ, US  
McWilliams John P., Woolwich Township, NJ, US  
Weiss Ronald A., Flemington, NJ, US

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Odstraňování polárních nečistot z aromatických surovin**

(57) Anotace:

Způsob odstraňování polárních sloučenin z aromatických surovin obsahujících polární sloučeniny sestává z kroků: (a) uvedení suroviny v adsorpční zóně do kontaktu s adsorbentem selektivním pro adsorpci uvedených polárních sloučenin, přičemž uvedený adsorbent sestává z molekulárního síta, které má póry a/nebo povrchové dutiny s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů a teplota v uvedené adsorpční zóně je menší nebo rovná 130 °C; a (b) vyjmutí zpracovávané suroviny, která je v zásadě prostá uvedených polárních sloučenin, z uvedené adsorpční zóny. Výsledná zpracovávaná surovina se přivádí do alkylační zóny pro kontakt za podmínek alkylace v kapalně fázi s alkylačním činidlem, v přítomnosti alkylačního katalyzátoru.

CZ 2003 - 227 A3

JUDr. Pavel Kalenský

advokát

Hálkova 2, 120 00 Praha 2

PV 2003-227  
25.01.03

## **Odstraňování polárních nečistot z aromatických surovin**

### **Oblast techniky**

Předložený vynález se týká způsobu odstraňování polárních nečistot z aromatických surovin a obzvláště způsobu aromatické alkylace používající předběžné zpracování aromatických surovin pro odstraňování dusíkatých nečistot.

### **Dosavadní stav techniky**

V typickém způsobu alkylace aromatických látek se aromatická sloučenina nechá reagovat s alkylačním činidlem jako je olefin, v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Například benzen může být nechán reagovat s ethylenem nebo propylenem pro získání ethylbenzenu nebo kumenu, které jsou oba důležité meziprodukty v chemickém průmyslu. V dřívější době komerční způsob alkylace aromatických látek normálně používal  $\text{AlCl}_3$  nebo  $\text{BF}_3$  jako kyselý katalyzátor, ale v novější době se tyto materiály nahrazují katalyzátory na bázi molekulárních sít. Tak je známo z U.S. patentu č. 4,891,458 použití zeolitových beta katalyzátorů pro alkylation aromatických sloučenin  $\text{C}_2$  až  $\text{C}_4$  olefiny. Kromě toho je známo z U.S. patentu č. 4,992,606 použití MCM-22 při alkylation aromatických sloučenin alkylačními činidly s krátkým řetězcem (konkrétně obsahujícími 1-5 atomů uhlíku).

Způsoby alkylace aromatických látek používající katalyzátory na bázi molekulárních sít mohou být prováděny buď v parní fázi nebo v kapalně fázi. Avšak pro dosažení zlepšené selektivity a snížených investičních a provozních nákladů spojených s operací v kapalně fázi nyní většina komerčních alkylačních procesů pracuje za alespoň částečných podmínek kapalně fáze. Naneštěstí je nevýhodou práce za podmínek kapalně fáze, že katalyzátory na bázi molekulárních sít mají tendenci být citlivé na přítomnost nečistot v surovinách, obzvláště na polární sloučeniny jako jsou sloučeniny dusíku. Takové nečistoty snižují kyselý účinek katalyzátoru a proto snižují dobu cyklu mezi požadovanými regeneracemi katalyzátoru.

Použití loží pro odstraňování stopových nečistot z uhlovodíkových vstupních surovin je dobře známo v oboru. To platí obzvláště pro operace v petrochemickém a specializovaném chemickém průmyslu, kde je čistota produktu kritická. Normálně se používají materiály jako je bentonitová hlínka, kaolinová hlínka nebo speciální aktivované hlinité oxidy, které se vkládají do vstupu reakční nádoby obsahující katalyzátor. Hlínkové materiály nebo oxid hlinitý zachytávají nečistoty v surovinách, takže může být dosaženo specifikací čistoty produktu a může být snížena otrava katalyzátoru. Je však známo, že hlínky a oxid hlinitý mají omezenou schopnost snižovat obsah bázeických dusíkatých nečistot v aromatických surovinách na nízké hodnoty požadované při použití v alkylačních způsobech v kapalně fázi. Navíc hlínky obecně nejsou

schopny regenerace a proto musí být odstraňovány, jakmile jejich adsorpční kapacita je vyčerpána.

U.S. patenty č. 5,744, 686 a 5,942,650 popisují způsoby odstraňování sloučenin dusíku z aromatických uhlovodíkových surovin přivedením uhlovodíkového vstupu do kontaktu se selektivním adsorbentem obsahujícím molekulární síto, které není kyselého charakteru, které má molární poměr obsahu oxidu křemičitého k oxidu hlinitému v přebytku okolo 100 a střední průměr menší než 5,5 Angstromů. V obou případech je selektivní adsorbent molekulární síto, které je zvoleno ze souboru, zahrnujícího zeolit 4A s uzavřenými póry, zeolit 4A, silikalit, F-silikalit, ZSM-5, a jejich směsi.

Publikovaná PCT přihláška č. WO 98/07673 popisuje způsob přípravy alkylovaného benzenu nebo směsi alkylovaných benzenů, ve kterých je benzenová surovina na počátku uvedena do kontaktu s kyselinou v pevné fázi v oblasti předběžného zpracování za teploty větší než přibližně 130°C a menší než přibližně 300°C. Použitá kyselina v pevné fázi může být hlinitokřemičitan zvolený ze souboru, zahrnujícího ZSM-5, ZSM-11, ZSM-35, klinoptilolit, ferrierit, stilbit, EU-1, NU-87, mordenit, zeolit omega, zeolit beta, faujasity, gmelinit, ZSM-12, kankrinit, zeolit L, MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 a MCM-58. Předběžně zpracovaný benzen se potom uvede do kontaktu s alkylačním činidlem v alkylační zóně nebo s transalkylačním činidlem v transalkylační zóně v přítomnosti alkylačního/transalkylačního katalyzátoru, který může být zvolen ze souboru, zahrnujícího mordenit, zeolit beta, ZSM-5, ZSM-12,

zeolit Y, zeolit omega, EU-1, NU-87, zeolit L, MCM-22, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, MCM-58 a porézní krystalický křemičitan hořečnatý.

Předložený vynález se týká nového poznatku, že molekulární síta, která mají póry a/nebo povrchové dutiny s příčnou velikostí větší než 5,6 Angstromů, jsou účinnější pro odstraňování dusíkových nečistot z aromatických surovin než materiály s malými póry, popsané v U.S. patentech č. 5,744,686 a 5,942,650. Kromě toho bylo zjištěno, že odstraňování může být prováděno za teploty menší než minimální teplota 130°C uváděná v publikované PCT přihlášce WO 98/07673, čímž se dosahuje snížení vytváření uhlovodíkových vedlejších produktů a tím snížení potenciálních ztrát výtěžku, stejně tak jako snížení konstrukčních a operačních nákladů systémů pro čištění.

#### Podstata vynálezu

Předložený vynález se především týká způsobu odstraňování polárních sloučenin aromatických surovin, obsahujících polární sloučeniny, přičemž uvedený způsob sestává z následujících kroků

(a) uvedení uvedené suroviny do kontaktu v adsorpční zóně s adsorbentem selektivním pro adsorpci uvedených polárních sloučenin, přičemž uvedený adsorbent sestává z molekulárního síta, které má póry a/nebo povrchové dutiny s

příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů a teplota v uvedené adsorpční zóně je menší nebo rovná 130°C; a

(b) odebrání uvedené suroviny, která je v zásadě prostá uvedených polárních sloučenin, z uvedené adsorpční zóny.

Výraz "v zásadě prostý uvedených polárních sloučenin" je zde používán tak, že znamená, že zpracovávaná surovina obsahuje méně než 0,1 ppm a výhodněji menší než 0,03 ppm uvedených polárních sloučenin.

Výhodně má molekulární síto póry s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů. Výhodněji je molekulární síto zvoleno ze souboru, zahrnujícího zeolit X, zeolit Y, Ultrastable Y (USY), ZSM-12, mordenit, zeolit beta, zeolit L a zeolit omega.

Alternativně má molekulární síto povrchové dutiny s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů. Výhodněji je molekulární síto zvoleno ze souboru, zahrnujícího MCM-22, MCM-49 a MCM-56.

Výhodně má molekulární síto molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému menší než 100.

Výhodně je uvedená teplota v rozmezí od 20 do 125°C a nejvýhodněji je v rozmezí od 25 do 110°C.

Předložený vynález se dále týká způsobu aromatické alkylace, který sestává z následujících kroků

(a) uvedení aromatické suroviny obsahující polární sloučeniny do kontaktu s adsorbentem selektivním pro adsorpci uvedených polárních sloučenin v adsorpční zóně, přičemž uvedený adsorbent sestává z molekulárního síta, které má póry a/nebo povrchové dutiny s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů a teplota v uvedené adsorpční zóně je menší nebo rovná 130°C;

(b) vyjmutí zpracovávané suroviny, která je v zásadě prostá uvedených polárních, z uvedené adsorpční zóny; a

(c) průchod uvedené zpracované suroviny do alkylační zóny, obsahující alkylační katalyzátor obsahující molekulární síto a uvedení uvedené zpracované suroviny do kontaktu s alkylačním činidlem v uvedené alkylační zóně za podmínek alkylace v kapalně fázi pro získání alkylované aromatické sloučeniny.

Výhodně alkylační katalyzátor obsahuje molekulární síto, zvolené ze souboru, zahrnujícího zeolit beta, MCM-22, MCM-49 a MCM-56.

Detailní popis předloženého vynálezu

Předložený vynález se týká způsobu odstraňování polárních nečistot z aromatických surovin. Konkrétněji se předložený vynález se týká způsobu alkylace aromatických látek v kapalně fázi, který zahrnuje vystavení aromatické suroviny

kroku předběžného zpracování pro selektivní odstraňování polárních nečistot, které způsobují otravu katalyzátorů pro aromatickou alkylation. Takové nečistoty zahrnují sloučeniny obsahující dusík, síru a kyslík, obzvláště sloučeniny s teplotou varu ve stejném rozmezí jako benzen, toluen nebo xyleny. Obzvláště problematické jsou bázičné sloučeniny dusíku jako je pyridin, chinolin, N-formyl-morfolin a N-methyl-pyrrolidon, protože neutralizují pevné kyseliny, které představují většinu v současnosti používaných katalyzátorů aromatické alkylation. Způsob může také být účinný pro odstraňování anorganických kationtů, obzvláště solí. Například, v závislosti na použitém molekulární adsorbčním sítu, může také být uvažovaný selektivní sorpční způsob použitelný pro odstraňování kationtů alkalických kovů (Na, K a podobně) a kationtů alkalických zemin (Ca, Mg a podobně), které také způsobují problémy při kyselé katalýze.

Výraz "aromatický" při odvolání na suroviny, které mohou být zpracovány adsorpčním způsobem podle předloženého vynálezu, je zde používán v souladu s jeho obvyklým významem v oboru, který zahrnuje alkylově substituované a nesubstituované jedno- a vícejaderné sloučeniny.

Substituované aromatické sloučeniny, které mohou být alkylovány, musí mít alespoň jeden atom vodíku přímo vázán k aromatickému jádru. Aromatické kruhy mohou být substituovány jednou nebo více skupinami alkyl, aryl, alkaryl, alkoxy, aryloxy, cykloalkyl, halogenid a/nebo dalšími skupinami, které neinterferují s alkylační reakcí.

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

Obecně alkylové skupiny, které mohou být představovány jako substituenty na aromatické sloučenině, obsahují od 1 do přibližně 22 atomů uhlíku a obvykle od přibližně 1 do 8 atomů uhlíku, a nejobvykleji od přibližně 1 do 4 atomů uhlíku.

Vhodné alkylově substituované aromatické sloučeniny zahrnují toluen, xylen, isopropylbenzen, normální propylbenzen, alfa-methylnaftalen, ethylbenzen, kumen, mesitylen, duren, p-kymen, 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-butylytoluen; p-butylytoluen; 3,5-diethyltoluen; o-ethyltoluen; p-ethyltoluen; m-propylytoluen; 4-ethyl-m-xylen; dimethylnaftaleny; ethylnaftalen; 2,3-dimethylantracen; 9-ethylantracen; 2-methylantracen; o-methylantracen; 9,10-dimethylfenanthren; a 3-methyl-fenanthren.

Alkyларomatické uhlovodíky s vyšší molekulární hmotností mohou také být používány jako výchozí materiály a zahrnují aromatické uhlovodíky jako jsou uhlovodíky vytvářené alkyací aromatických uhlovodíků s olefinovými oligomery.

Takové produkty jsou často v oboru označovány jako alkyláty a zahrnují hexylbenzen, nonylbenzen, dodecylbenzen, pentadecylbenzen, hexyltoluen, nonyltoluen, dodecyltoluen, a pentadecyltoluen. Velmi často se alkyláty získají jako frakce s vysokou teplotou varu, ve kterých je alkylová skupina vázána k aromatickému jádru s obsahem uhlíku  $C_6$  až přibližně  $C_{12}$ .

Produkty reformování uhlovodíků obsahující podstatné množství benzenu, toluenu a/nebo xylenu, představují obzvláště užitečné suroviny pro způsob alkylace podle předloženého vynálezu.

Typické suroviny pro použití ve způsobu podle předloženého vynálezu zahrnují benzen, toluen, xyleny a jejich směsi, přičemž benzen je obzvláště výhodný. Při používání v komerčních způsobech alkylace mohou takové aromatické suroviny typicky obsahovat od přibližně 0,1 do přibližně 10 ppm, a typičtěji od přibližně 0,5 do přibližně 3 ppm polárních nečistot. Kromě toho suroviny mohou obsahovat vodu až do podmínek nasycení.

Selektivní sorpční způsob podle předloženého vynálezu zahrnuje průchod aromatické suroviny obsahující polární sloučeniny adsorpční zónou, obsahující adsorbent selektivní pro adsorpci uvedených polárních sloučenin, přičemž adsorbent obsahuje molekulární síto, které má póry a/nebo povrchové dutiny s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů a teplota v adsorpční zóně je udržována pod  $130^{\circ}C$ , a následné vyjmutí zpracovávané suroviny, která je v

zásadě prostá uvedených polárních sloučenin, z adsorpční zóny.

V jednom provedení je molekulární síto, použité jako adsorbent, molekulární síto, které má póry, které mají střední příčné rozměry větší než 5,6 Angstromů. Příklady vhodných molekulárních sít s velkými póry zahrnují zeolit X, zeolit Y, dealuminizovaný zeolit Y, Ultrastable Y (USY), ZSM-12, mordenit, zeolit beta, zeolit L a zeolit omega. Dealuminizovaný zeolit Y (Deal Y) může být připraven způsobem, který je popsán v U.S. patentu č. 3,442,795. Ultrastable Y (USY) s nízkým obsahem sodíku je popsán v U.S. patentech č. 3,293,192 a 3,449,070. ZSM-12 je popsán v U.S. patentu č. 3,832,449. Zeolit beta je popsán v U.S. patentu č. 3,308,069. Výhodný adsorbent je zeolit 13X, což je sodíková formy zeolitu X.

V alternativním provedení je molekulární síto, používané jako adsorbent, molekulární síto, které má povrchové dutiny s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů. V tomto případě mají póry molekulárního síta příčné rozměry větší, menší nebo rovné 5,6 Angstromů. Příklady molekulárních sít, které mají takové povrchové dutiny, jsou MCM-22 (popsaný v U.S. patentu č. 4,954,325), PSH-3 (popsaný v U.S. patentu č. 4,439,409), SSZ-25 (popsaný v U.S. patentu č. 4,826,667), MCM-49 (popsaný v U.S. patentu č. 5,236,575) a MCM-56 (popsaný v U.S. patentu č. 5,362,697).

Molekulární síto, použité jako adsorbent ve způsobu podle předloženého vynálezu, je výhodně založeno na molekulárním

sítu kyselé povahy, které má molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému menší než 100 a výhodněji větší než 10, například 20 až 50. Bylo zjištěno, že zeolity s větším obsahem oxidu křemičitého jsou účinnější, pokud je přítomna voda. Nicméně však materiály s větším obsahem oxidu křemičitého mají také méně míst pro adsorpci a jsou proto méně účinné, pokud aromatická surovina je zcela prostá vody.

Molekulární síto použité v adsorpční zóně způsobu podle předloženého vynálezu je typicky ve formě částic, například výtlačků, kuliček nebo tablet, které obsahují molekulární síto spolu s vazebným systémem pro zlepšení fyzikální integrity. Vazebný systém může být představován libovolným z množství amorfních oxidů kovů, včetně oxidu hlinitého, oxidu křemičitého, oxidu zirkoničitého a oxidu titaničitého, přičemž oxid hlinitý je výhodný.

Je důležité, že teplota v adsorpční zóně se udržuje na nebo pod 130°C, protože bylo zjištěno, že operace za vyšších teplot vedou na zvýšení vytváření uhlovodíkových vedlejších produktů a proto zvyšují potenciální ztráty výtěžku. Navíc používání adsorpčního systému za vyšších teplot zvyšuje konstrukční a provozní náklady systému. Výhodně je teplota v adsorpční zóně 20 až 125 °C a nejvýhodněji je 25 až 110°C. Další podmínky v adsorpční zóně nejsou kritické, ale obecně zahrnují tlak od atmosférického tlaku do 1000 psig a WHSV v rozmezí od 0,5 do 400 WHSV. Aromatický produkt, odebíraný z adsorpční zóny, je v zásadě prostý polárních

nečistot a typicky obsahuje méně než 0,1 ppm, a výhodně méně než 0,03 ppm polárních nečistot.

Adsorpční zóna je normálně ve formě pevného lože, kterým proud aromatické látky prochází buď vzestupně nebo sestupně ložem.

Za provozu adsorbent představovaný molekulárním sítem odebírá polární nečistoty z aromatické suroviny dokud není jeho sorpční kapacita vyčerpána. V tomto okamžiku musí být adsorbent regenerován buď stripováním desorbentem jako je vodní pára nebo dusík nebo zahříváním adsorbentu na vzduchu pro spálení sorbovaného materiálu.

Pro udržení kontinuálního zpracování aromatické suroviny může adsorpční zóna obsahovat soubor loží adsorbentu ve formě molekulárního síta, aby po dobu, kdy je jedno lože regenerováno, byla další lože k dispozici.

Pokud je adsorpční krok podle předloženého vynálezu používán jako předběžné zpracování aromatické suroviny, používané ve způsobu aromatické alkylace, adsorpční zóna se nachází na vstupu reaktoru pro provádění aromatické alkylace a účinně chrání alkylační katalyzátor před polární otravou od suroviny. Aromatická surovina se zpracovává v nepřítomnosti olefinů. Jakýkoli přívod olefinů do alkylačního reaktoru je přiváděn do spodní části adsorpční zóny, takže nemůže docházet k žádné reakce mezi aromatickou surovinou a olefinem, v výjimkou toho, že stopová množství olefinů mohou být přítomna v aromatické surovině jako

stopové nečistoty. V každém případě množství alkylovaných aromatických látek produkovaných reakcí v adsorpční zóně je menší než 1 % hmot. aromatické suroviny a obvykleji je menší než 0,1 % hmot. aromatické suroviny.

Po průchodu adsorpční zónou se aromatická surovina přivádí do reaktoru pro aromatickou alkylation, který obsahuje katalyzátor aromatické alkylation, kde se surovina uvede do kontaktu s alkylationním činidlem za podmínek kapalně fáze.

Alkylationní činidla použitelná ve způsobu podle předloženého vynálezu obecně zahrnují libovolné alifatické nebo aromatické organické sloučeniny, které mají jednu nebo více alkylationních alifatických skupin schopných reakce s aromatickou sloučeninou, výhodně alkylationních skupin, které mají od 1 do 5 atomů uhlíku. Příklady vhodných alkylationních činidel jsou olefiny jako je ethylen, propylen, buteny a penteny; alkoholy (včetně monoalkoholů, dialkoholů a trialkoholů) jako je methanol, ethanol, propanoly, butanoly a pentanoly; aldehydy jako je formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd a n-valeraldehyd; a alkylationhalogenidy jako je methylchlorid, ethylchlorid, propylchloridy, butylchloridy a pentylchloridy.

Pro způsob alkylation podle předloženého vynálezu jsou také jako alkylationní činidla použitelné směsi lehkých olefinů. V souladu s tím jsou jako alkylationní činidla použitelné směsi ethylenu, propylenu, butenů a/nebo pentenů, které jsou hlavními složkami řady produktů rafinerií, například palivový plyn, odpadní plyny obsahující ethylen, propylen a

podobně, odpadní plyny krakování ropy obsahující lehké olefiny, rafinační produkty FCC propan/propylen a podobně. Například typický FCC lehký olefin může mít následující složení:

	hmot. %	molů
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

Alkylační činidla použitelná ve způsobu alkylace podle předloženého vynálezu jsou výhodně olefiny, které mají 2 až 5 atomů uhlíku a nejvýhodněji ethylen nebo propylen. Reakční produkty, které mohou být získány způsobem podle předloženého vynálezu, zahrnují ethylbenzen z reakce benzenu s ethylenem, kumen z reakce benzenu s propylenem, ethyltoluen z reakce toluenu s ethylenem, ?kumeny z reakce toluenu s propylenem a sek.-butylbenzen z reakce benzenu a n-butenů. Výhodné reakční produkty jsou ethylbenzen a kumen.

Katalyzátor pro aromatickou alkylaci je molekulární síto a výhodně je to molekulární síto zvolené ze souboru,

zahrnujícího zeolit beta, MCM-22, MCM-49 a MCM-56. V alkylačním reaktoru i v adsorpční zóně může být použito stejné molekulární síto.

Krok alkylace podle předloženého vynálezu se vhodně provádí za podmínek zahrnujících teplotu od 0° do 500°C, a výhodně 50° až 250°C, tlak 0,2 až 250 atmosfér a výhodně 5 až 100 atmosfér, molární poměr alkylovatelné aromatické sloučeniny k alkylačnímu činidlu od 0,1:1 do 50:1 a výhodně od 0,5:1 do 10:1 a přívodní hodinovou hmotnostní prostorovou rychlost (weight hourly space velocity - WHSV) od 0,1 do 500 h<sup>-1</sup>, výhodně od 0,5 do 100 h<sup>-1</sup>.

Pokud se benzen alkyluje ethylenem pro získání ethylbenzenu, alkylační reakce se výhodně provádí za podmínek zahrnujících teplotu v rozmezí od 300° do 600°F (150° až 316°C), výhodně v rozmezí od 400° do 500°F (205° až 260°C), tlak až do 3000 psig (20875 kPa), výhodně v rozmezí od 400 do 800 psig (2860 až 5600 kPa), prostorová rychlost v rozmezí od 0,1 do 20 WHSV, výhodně v rozmezí od 1 do 6 WHSV, vztaženo k přívodu ethylenu, a poměr benzenu k ethylenu v alkylačním reaktoru v rozmezí od 1:1 do 30:1 molárně, výhodně v rozmezí od 1:1 do 10:1 molárně.

Pokud se benzen alkyluje propylenem pro získání kumenu, reakce se výhodně provádí za podmínek zahrnujících teplotu až do 250°C, například až do 150°C, například v rozmezí od 10° do 125°C; tlak 250 atmosfér nebo menší, například v rozmezí od 1 do 30 atmosfér; a hmotnostní hodinovou prostorovou rychlost (WHSV) aromatického uhlovodíku v

rozmezí od  $5 \text{ h}^{-1}$  do  $250 \text{ h}^{-1}$ , výhodně v rozmezí od  $5 \text{ h}^{-1}$  do  $50 \text{ h}^{-1}$ .

Aromatická sloučenina reaguje s alkylačním činidlem v alkylačním reaktoru pro získání požadovaného monoalkylovaného aromatického produktu, například ethylbenzenu nebo kumenu. Proud alkylačního produktu však nevyhnutelně obsahuje polyalkylované látky, které se výhodně separují a přivádějí do transalkylační zóny pro reakci s dodatečnými alkylovatelnými aromatickými sloučeninami jako je benzen, v přítomnosti transalkylačního katalyzátoru. Transalkylační katalyzátor je výhodně zvolen ze souboru, zahrnujícího zeolit beta, TEA-mordenit, MCM-22, MCM-49 a MCM-56. Transalkylační reakce se také výhodně provádí za podmínek kapalně fáze.

#### Příklady provedení vynálezu

Předložený vynález bude nyní konkrétněji popsán s odvoláním na následující příklady.

##### Příklad 1 (Srovnávací)

Směs 1 hmotnostního dílu acetonitrilu v 99 hmotnostních dílech toluenu byla připraven použitím toluenu reakčního stupně čistoty a acetonitrilu. Řada dávek byla zpracována se zeolitem ZSM-5, který měl molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému 26, jako s adsorbentem. Před kontaktem se směsí acetonitril:toluen byl ZSM-5 aktivován

kalcinací za teploty 500°C. V každé dávce byl pevný objem roztoku toluen: acetonitril uveden do kontaktu s různými množstvími bezvodého adsorbentu ve skleněné nádobě za teploty 25°C a atmosférického tlaku. Po 12 hodinách byla prováděna analýza plynovou chromatografií roztoku, s přidáním 2 % hmot. roztoku 2,3-dimethylbutanu jako vnitřního standardu. Výsledky experimentů jsou uvedeny v následující Tabulce 1:

Tabulka 1

Množství roztoku, ml	Množství adsorbentu, g	Rovnovážná koncentrace acetonitrilu, % hmot.	Adsorbovaný acetonitril, mg/g adsorbentu
10	3,6	0,029	22,7
10	3,15	0,033	25,8
10	1,84	0,146	39,0
10	1,60	0,201	41,9
10	1,20	0,336	46,2
10	0,54	0,645	54,4

Za rovnováhy bylo vychytávání acetonitrilu ZSM-5 adsorbentem přibližně 55 mg/g adsorbentu.

Příklad 2 (Srovnávací)

Směs 1 hmotnostního dílu acetonitrilu v 99 hmotnostních dílech toluenu byla připravena použitím toluenu reakčního stupně čistoty a acetonitrilu. Řada dávek byla zpracována s

dalším vzorkem zeolitu ZSM-5, který měl molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému 700. Před kontaktem se směsí acetonitril:toluen byl ZSM-5 aktivován kalcinací za teploty 500°C. Stejným způsobem jako v Příkladu 1 byl pevný objem roztoku toluen:acetonitril uveden do kontaktu s různými množstvími bezvodého adsorbentu ve skleněné nádobě za teploty 25°C a atmosférického tlaku. Po 12 hodinách byla prováděna analýza roztoku plynovou chromatografií, s přidáním 2 % hmot. roztoku 2,3-dimethylbutanu jako vnitřního standardu. Výsledky experimentů jsou uvedeny v následující Tabulce 2:

Tabulka 2

Adsorpce acetonitrilu pomocí ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700:1$ )

Množství roztoku, ml	Množství adsorbentu, g	Rovnovážná koncentrace acetonitrilu, % hmot.	Adsorbovaný acetonitril, mg/g adsorbentu
10	4,20	0,092	18,2
10	3,88	0,072	20,1
10	2,05	0,235	31,1
10	1,65	0,271	36,8
10	1,43	0,325	39,3
10	0,71	0,577	48,9

Za rovnováhy bylo vychytávání acetonitrilu adsorbentem ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700:1$ ) přibližně 49 mg/g adsorbentu, což je o něco menší než hodnota získaná v Příkladu 1.

### Příklad 3

Směs 1 hmotnostního dílu acetonitrilu v 99 hmotnostních dílech toluenu byla připravena použitím toluenu reakčního stupně čistoty a acetonitrilu. Řada dávek byla zpracována se vzorkem zeolitu MCM-22, který měl poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému 26:1. Před kontaktem se směsí acetonitril:toluen byl MCM-22 aktivován kalcinací za teploty 500°C. Stejným způsobem jako v Příkladu 1 byl pevný objem roztoku toluen:acetonitril uveden do kontaktu s různými množstvími bezvodého adsorbentu ve skleněné nádobě za teploty 25°C a atmosférického tlaku. Po 12 hodinách byla prováděna analýza roztoku plynovou chromatografií, s přidáním 2 % hmot. roztoku 2,3-dimethylbutanu jako vnitřního standardu. Výsledky experimentů jsou uvedeny v následující Tabulce 3:

Tabulka 3

Adsorpce acetonitrilu pomocí MCM-22 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26:1$ )

Množství roztoku, ml	Množství adsorbentu, g	Rovnovážná koncentrace acetonitrilu, % hmot.	Adsorbovaný acetonitril, mg/g adsorbentu
10	4,48	0,000	18,7
10	3,90	0,000	21,6
10	2,80	0,012	29,6
10	2,14	0,048	37,6
10	1,32	0,203	50,6
10	0,76	0,454	59,4
10	0,71	0,484	60,0

Za rovnováhy bylo vychytávání acetonitrilu adsorbentem MCM-22 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26:1$ ) přibližně 60 mg/g adsorbentu, což je více, než bylo dosaženo v Příkladu 1 nebo 2. Kromě toho byl adsorbent MCM-22 účinnější při odstraňování acetonitrilu z roztoků s větším množstvím acetonitrilu. Bylo dosaženo úplné odstranění acetonitrilu.

## Příklad 4

Směs 1 hmotnostního dílu acetonitrilu v 99 hmotnostních dílech toluenu byla připravena použitím toluenu reakčního stupně čistoty a acetonitrilu. Řada dávek byla zpracována

se vzorkem zeolitu 13X, který měl poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému 2,5:1 a který byl aktivován kalcinací za teploty 500°C. Stejným způsobem jako v Příkladu 1 byl pevný objem roztoku toluen:acetonitril uveden do kontaktu s různými množstvími bezvodého adsorbentu ve skleněné nádobě za teploty 25°C a atmosférického tlaku. Po 12 hodinách byla prováděna analýza roztoku plynovou chromatografií, s přidáním 2 % hmot. roztoku 2,3-dimethylbutanu jako vnitřního standardu. Výsledky experimentů jsou uvedeny v následující Tabulce 4:

Tabulka 4

Adsorpce acetonitrilu pomocí 13X ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5:1$ )

Množství roztoku, ml	Množství adsorbentu, g	Rovnovážná koncentrace acetonitrilu, % hmot.	Adsorbovaný acetonitril, mg/g adsorbentu
10	5,83	0,004	14,4
10	3,72	0,007	22,5
10	2,23	0,014	37,2
10	1,68	0,030	48,5
10	0,74	0,085	103,7

Za rovnováhy bylo vychytávání acetonitrilu adsorbentem 13X alespoň 103 mg/g adsorbentu, což je více než bylo dosaženo v Příkladech 1, 2, nebo 3.

Příklad 5

Byl připraven roztok obsahující 25 ppm N-formyl-morfolinu a 200 ppm vody a byl uveden do kontaktu s různými adsorbenty představovanými molekulárními sítí, pod dusíkovou atmosférou a za podmínek zpětného toku při teplotě přibližně 110°C. Po 24 bylo chemiluminescencí určeno množství dusíku zbývající v roztoku a množství dusíku adsorbovaného adsorbentem. Výsledky jsou uvedeny v následující Tabulce 5.

Tabulka 5

Adsorbent		Hmotnost adsorbentu	"N" v roztoku	"N" v adsorbentu
USY	250 ml roztok	0,02	24	9750
	50 ml roztok	0,1	1,3	5500
	50 ml roztok	1	1	859
	50 ml roztok	5	1	331
13X	250 ml roztok	0,02	24	9500
	50 ml roztok	0,1	7,6	6200
	50 ml roztok	1	1	215
	50 ml roztok	5	1	180
Použitý MCM-22	250 ml roztok	0,02	28	3500
	50 ml roztok	0,1	20	1800
	50 ml roztok	1	1	1200
	50 ml roztok	5	1	148

Použitý MCM-22 byl katalyzátor, který byl používán v komerčním zařízení na výrobu kumenu a který byl regenerován po odstranění ze zařízení na konci své obvyklé doby života.

Zatímco každé testované síto prokázalo účinek odstraňování N-formyl-morfolinu, USY a 13X vykazovaly vyšší sorpční kapacitu než použitý MCM-22.

Zastupuje:

Dr. P. Kalenský



SPOLUČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELĚ AŘ  
VŠETČKA ZELENÝ SVORČEK KALENSKÝ  
A PARTNERI  
120 00 Praha 2, Halkova 2  
Česka republika

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob odstraňování polárních sloučenin z aromatické suroviny obsahující polární sloučeniny, **vyznačující se tím**, že sestává z následujících kroků:

(a) uvedení uvedené suroviny do kontaktu v adsorpční zóně s adsorbentem selektivním pro adsorpci uvedených polárních sloučenin, přičemž uvedený adsorbent sestává z molekulárního síta, které má póry a/nebo povrchové dutiny s příčnými rozměry větší než 5,6 Angstromů a teplota v uvedené adsorpční zóně je menší nebo rovná 130°C; a

(b) vyjmutí zpracovávané suroviny, která je v zásadě prostá uvedených polárních sloučenin, z uvedené adsorpční zóny.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molekulární síto má póry s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že molekulární síto je zvoleno ze souboru, zahrnujícího zeolit X, zeolit Y, Ultrastable Y (USY), ZSM-12, mordenit, zeolit beta, zeolit L a zeolit omega.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molekulární síto má povrchové dutiny s příčnými rozměry většími než 5,6 Angstromů.
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že molekulární síto je zvoleno ze souboru, zahrnujícího MCM-22, MCM-49 a MCM-56.
6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molekulární síto má molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému menší než 100.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedená teplota je od 20 do 125°C.
8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedená teplota je od 25 do 110°C.
9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zpracovávaná surovina obsahuje méně než 0,1 ppm uvedených polárních sloučenin.
10. Způsob aromatické alkylace, **vyznačující se tím**, že sestává z následujících kroků
  - (a) uvedení aromatické suroviny obsahující polární sloučeniny do kontaktu v adsorpční zóně s adsorbentem selektivním pro adsorpci uvedených polárních sloučenin, přičemž uvedený adsorbent sestává z molekulárního síta,

... které má póry a/nebo povrchové dutiny s příčnými rozměry větší než 5,6 Angstromů a teplota v uvedené adsorpční zóně je menší nebo rovná 130°C;

(b) vyjmutí zpracovávané suroviny, která je v zásadě prostá uvedených polárních sloučenin, z uvedené adsorpční zóny; a

(c) průchod uvedené zpracované suroviny do alkylační zóny, obsahující alkylační katalyzátor zahrnující molekulární síto a uvedení uvedené zpracované suroviny do kontaktu s alkylačním činidlem v uvedené alkylační zóně za podmínek alkylace v kapalně fázi pro získání alkylované aromatické sloučeniny.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že alkylační katalyzátor zahrnuje molekulární síto, zvolené ze souboru, zahrnujícího zeolit beta, MCM-22, MCM-49 a MCM-56.

12. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že aromatická surovina je benzen a alkylační činidlo je ethylen nebo propylen.

Zastupuje:

Dr. P. Kalenský 

~~SPOLUŘEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ  
VŠECHNÝCH ZEMÍ SVORČIK KALENSKÝ  
& PARTNERI~~

~~120 00 Praha 2, Hšíkova 2  
Česka republika~~