

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64913

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,1/01

Zgłoszono: 26.V.1969 (P 133 822)

MKP C07c 5/22

Pierwszeństwo: _____

UKD

Opublikowano: 15.XI.1972

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Sznajder, Rajmund Chojnacki, Michał Mocki, Franciszek Niezborala, Ryszard Górski, Ryszard Skowronek**Współwłaściciele patentu:** Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska), Zakłady Chemiczne „Blachownia“, Blachownia Śląska (Polska)**Sposób otrzymywania p-ksylenu przez izomeryzację mieszaniny o- i m-ksylenów**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p-ksylenu przez izomeryzację mieszaniny o- i m-ksylenów. Mieszaninę tę stanowi frakcja ksylenowa pochodzenia kokso- lub petrochemicznego, zawierająca przeważnie około 21% p-ksylenu (stan równowagowy), z której przez wymrożenie wydzielają się najpierw p-ksylen, a pozostałość zawierająca głównie m- i o-ksylen, niewielkie ilości etylobenzenu, toluenu oraz 7—10% niepodzielonego p-ksylenu poddaje się izomeryzacji.

Ciągły wzrost zapotrzebowania na p-ksylen oraz nadmiar występujących m- i o-ksylenów spowodował, że jednym ze źródeł p-ksylenu stał się proces izomeryzacji pozostałych izomerów. Korzystny jest taki proces izomeryzacji, który prowadzi do osiągnięcia stanu równowagi p-ksylenu w mieszaninie ksylenów oraz do zwiększenia selektywności procesu przez zmniejszenie powstawania produktów ubocznych takich jak: etylobenzen, toluen lub trójmetylowe pochodne benzenu.

Dotychczas izomeryzację ksylenów prowadzono w fazie gazowej w zakresie temperatur 450—500°C w obecności katalizatorów glinokrzemianowych (stosowanych w reakcjach krakingu), które charakteryzują się własnościami kwasowymi oraz wysoką rozwiniętą powierzchnią właściwą wynoszącą 300—550 m²/g. Uzyskiwany produkt zawierał zwykle do 16,5% objętościowych p-ksylenu. W celu intensyfikacji procesu izomeryzacji ksylenów reakcję tę prowadzi się w atmosferze wodoru pod ciśnieniem

2

20—40 atm, w obecności katalizatorów zawierających platynę, tlenki chromu, molibdenu lub wolframu osadzonych na nośniku o rozwiniętej powierzchni właściwej. Metody te wymagają jednak stosowania dość wysokich temperatur — powyżej 500°C. Wydajności procesu izomeryzacji można zwiększyć również sposobem przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.775.628, według którego izomeryzację ksylenów prowadzi się w obecności wodoru przy stosunku wodoru do ksylenów poddawanych izomeryzacji wynoszącym 3 : 1 + 5 : 1, pod ciśnieniem 14—28 ata oraz w obecności specjalnie spreparowanego katalizatora glinokrzemianowego charakteryzującego się małą powierzchnią właściwą wynoszącą 50—80 m²/g. Sposób ten wymaga również stosowania wyższej temperatury 480—500°C, przy czym zawartość p-ksylenu wynosi około 16%.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można zwiększyć zawartość p-ksylenu w produkcie izomeryzacji prowadząc proces izomeryzacji bez konieczności stosowania czystego wodoru pod wysokim ciśnieniem oraz wyższej temperatury, jak również bez dodatkowej, wstępnej operacji technologicznej mającej na celu zmniejszenie powierzchni właściwej katalizatora glinokrzemianowego z wartości 300—550 m²/g na 50—80 m²/g.

Sposób według wynalazku polega na poddaniu izomeryzacji ksylenów technicznych zawierających głównie m- i o-ksyleny oraz do 11% p-ksylenu

w temperaturze 450—480°C w atmosferze gazu zawierającego powyżej 50% wodoru pod ciśnieniem 1—5 ata, w obecności katalizatora glinokrzemianowego przy czym jako mieszaninę gazową stosuje się mieszaninę wodoru z metanem, azotem lub innym gazem obojętnym. Stosunek molowy surowca do wodoru wynosi 1 : 2+1 : 4. Proces najkorzystniej prowadzi się przy przepływie gazu wynoszącym 400 Nl/1 litr katalizatora/godzinę.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się przy niższej temperaturze niż w znanych procesach przy jednoczesnym otrzymywaniu wyższych wydajności p-ksylenu, przy czym wzrost zawartości p-ksylenu w produkcie wynosi 10—20% w porównaniu z produktem uzyskanym metodą bez stosowania przepływu mieszaniny gazu zawierającego wodór. Obecność wodoru w mieszaninie gazowej zwiększa aktywność katalizatora oraz przedłuża czas jego aktywnej pracy, co jest równoznaczne ze zmniejszeniem ilości okresów regeneracji katalizatora.

Przykład I. Ksyleny techniczne, z których uprzednio częściowo usunięto p-ksylen, o składzie: 10,7% p-ksylenu, 55,3% m-ksylenu, 23,2% o-ksylenu, 8,5% etylobenzenu, 1,6% toluenu, 0,6% benzenu wprowadzono w ilości 1 litr surowca na 1 litr katalizatora na godzinę do reaktora wypełnionego katalizatorem glinokrzemianowym o powierzchni właściwej około 550 m²/g (SiO₂ : Al₂O₃ = 9 : 1) i poddawano procesowi izomeryzacji w temperaturze 450°C. Przepływ mieszaniny gazowej złożonej z wodoru i azotu w stosunku 3 : 1 wynosił 400 Nl/litr katalizatora/godzinę. Stosunek molowy mieszaniny gazów do surowca wynosił 2 : 1. Proces prowadzono pod ciśnieniem 1,5 ata. Z mieszaniny reakcyjnej pobierano co godzinę próbkę produktu do analizy na zawartość p-ksylenu.

Wyniki analizy zestawiono w tablicy 1 w porównaniu z odpowiednimi wynikami uzyskiwanymi przy stosowaniu tych samych warunków izomeryzacji lecz bez wprowadzania mieszaniny gazowej złożonej z wodoru i azotu.

Tablica 1

Kolejna godzina prowadzenia procesu	Zawartość p-ksylenu (% wag.) w produkcie izomeryzacji		Wzrost zawartości p-ksylenu w produkcie przez zastosowanie gazów zawierających wodór
	bez stosowania mieszaniny gazowej zawierającej wodór	w obecności mieszaniny wodorowo-azotowej (H ₂ : N ₂ = 3:1)	
1	12,3	18,0	—
2	18,2	18,4	0,2
3	16,5	17,9	1,4
4	16,9	18,2	1,3
5	16,1	18,5	2,4
6	15,8	18,1	2,3
	śr. 16,9	śr. 18,2	

Porównawcza ocena wyników przedstawionych w tablicy 1 wskazuje, że przy zastosowaniu mieszaniny gazowej zawierającej wodór w ilości ca 66%

i ciśnieniu = 1,5 ata, ilość p-ksylenu w produkcie wzrasta średnio o 1,3% w stosunku do analogicznie prowadzonego procesu bez udziału mieszaniny gazowej. Wzrost zawartości p-ksylenu w produkcie o 1,3% odpowiada wzrostowi jego uzysku o ca 20%. Jednocześnie stwierdzono, że w zakresie zmiany ciśnienia z 1,0 do 5 ata wzrost zawartości p-ksylenu utrzymuje się na jednakowym poziomie, natomiast dalsze zwiększenie ciśnienia powoduje systematycznie zmniejszanie zawartości p-ksylenu w produkcie i dla np. 10 ata wynosi około 14%. Również wzrost temperatury powyżej 450—480°C wpływał niekorzystnie na wzrost zawartości p-ksylenu w produkcie.

W granicach temperatur 450—480°C zawartość p-ksylenu wyrażona ułamkiem molowym p-ksylenu w zasadzie utrzymywała się na stałym poziomie i wynosiła 0,210, natomiast w temperaturze 500°C wartość ułamka molowego p-ksylenu zmniejszyła się do 0,208 przy jednoczesnym wzroście w produkcie zawartości etylobenzenu i toluenu.

Przykład II. Sposobem jak w przykładzie I poddawano ksyleny techniczne procesowi izomeryzacji w temperaturze 450°C stosując przepływ mieszaniny gazowej złożonej z wodoru i metanu w stosunku 1 : 1, pod ciśnieniem 3 ata. Stosunek molowy mieszaniny gazów: surowiec wynosił 4 : 1. Wyniki analizy produktu zestawiono w tablicy 2.

Tabela 2

Kolejna godzina prowadzenia procesu	Zawartość p-ksylenu (% wag.) w produkcie izomeryzacji		Wzrost zawartości p-ksylenu w produkcie przez zastosowanie gazów zawierających wodór
	bez stosowania mieszaniny gazowej zawierającej wodór	w obecności mieszaniny wodorowo-metanowej (H ₂ :CH ₄ =1:1)	
1	18,3	18,0	—
2	18,2	18,9	0,7
3	16,5	19,6	3,1
4	16,9	18,0	1,1
5	16,1	18,4	2,3
6	15,8	17,0	1,2
		śr. 18,3	

Podobnie jak w przykładzie I uzyskano zwiększenie zawartości p-ksylenu w produkcie o 1,4%, co odpowiada wzrostowi uzysku o ca 23%. Stwierdzono, że w zakresie ciśnień 1,0—5,0 ata wzrost zawartości p-ksylenu w produkcie utrzymuje się na jednakowym poziomie, natomiast dalsze zwiększenie ciśnienia powoduje systematycznie zmniejszanie zawartości p-ksylenu w produkcie i dla np. ciśnienia 10 ata wynosi około 15%. W granicach temperatur 450—480°C zawartość p-ksylenu w produkcie utrzymuje się na stałym poziomie. Dalsze zwiększanie zawartości p-ksylenu przy jednoczesnym wzroście w produkcie zawartości toluenu a głównie etylobenzenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania p-ksylenu przez izomerizację o- i m-ksylenów w obecności katalizatora glinokrzemianowego, w podwyższonej temperaturze, w atmosferze wodoru, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 450—480°C pod ciśnie-

niem 1—5 at w atmosferze przepływającego gazu zawierającego powyżej 50% wodoru, przy czym stosunek molowy ksylenów poddawanych izomerizacji do wodoru wynosi 1 : 2 — 1 : 4.

5 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę gazową stosuje się wodór z metanem lub innym gazem obojętnym.