

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

78323

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 1/01

Zgłoszono: 08.09.1972 (P. 157648)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 3/62

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.06.1975

Twórcy wynalazku: Rajmund Chojnacki, Danuta Kruszkowa, Józef M. Berak,
Józef Obłój, Zygmunt Lisicki, Witold Tęcza

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

Sposób otrzymywania benzenu i ksylenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania benzenu i ksylenów z węglowodorów mono- i polialkiloaromatycznych.

Znane są sposoby produkcji benzenu na drodze hydrodealkilowania toluenu prowadzonego w temperaturze 538–816°C pod ciśnieniem 20–68 atn wodoru w obecności tlenku chromu osadzonego na Al_2O_3 jako katalizatora (patent PRL nr 64867) oraz produkcji ksylenów w procesie reformowania benzyn.

Znany jest również sposób otrzymywania benzenu i ksylenów w procesie dysproporcjonowania toluenu, w którym z 2 cząsteczek toluenu uzyskuje się 1 cząsteczkę benzenu i 1 cząsteczkę ksylenów oraz w procesie transalkilowania toluenu z trójmetylobenzenami, w którym z 1 cząsteczki trójmetylobenzenu i 1 cząsteczki toluenu uzyskuje się 2 cząsteczki ksylenów. Na przykład według patentu brytyjskiego nr 1.212.461 proces dysproporcjonowania toluenu prowadzi się bezciśnieniowo w reaktorze z ruchomym złożem katalizatora w temperaturze 370–595°C bez stosowania wodoru jako gazu nośnego.

Innymi znanymi sposobami produkcji benzenu i ksylenów lub ksylenów są wymienione wyżej procesy, w których stosuje się katalizator w złożu nieruchomym i wodór jako gaz nośny. Procesy te prowadzone są w zakresie temperatur 380–440°C, przy nadciśnieniu od 0 do 35 atn w zależności od stosowanego katalizatora. Jako katalizatory stosowane są: glinokrzemiany w stosunku $\text{Si} : \text{Al} = 2$ do $12 : 1$ zawierające do 1% metalu alkalicznego, na przykład katalizator zawierający 71% mordenitu i 29% Al_2O_3 , glinokrzemian krystaliczny poddany wymianie jonowej z solami ceru lub mordenit traktowany $\text{HCl}-\text{AlF}_3$.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się benzen i ksyleny z frakcji węglowodorów polialkiloaromatycznych, mieszaniny tej frakcji z toluenem w dowolnym stosunku wzajemnym, lub z toluenu, przy zastosowaniu dwuskładnikowego katalizatora zawierającego 5–90% wagowych wodorowo-lantanowcowej formy zeolitu Y i 95–10% tlenku glinu zawierającego 2–30% wagowych B_2O_3 , 1–5% Hf oraz 0,1–15% substancji typu metalu o zmiennej wartościowości. Dobór stosunku składników mieszanego surowca umożliwia elastyczne regulowanie ilości uzyskiwanych w produkcji benzenu i ksylenów. Proces przemiany alkiloaromatów prowadzi się w reaktorze z nieruchomą warstwą katalizatora w temperaturze 300–600°C pod ciśnieniem 0–100 atn, w obecności gazu

nośnego w ilości 0-30 moli/mol surowca i obciążeniu katalizatora surowcem 0,2–5 l/1 katalizatora godz. Wprowa-
dzenie wraz z surowcem związków tlenu, np. H_2O , $(CH_3)_2CO$ w ilości do 5% powoduje zwiększenie stopnia
przemiany węglowodorów i mniejsze zakoksowanie katalizatora.

Zaletą tego wynalazku jest to, że sposób ten pozwala na uzyskanie większego stosunku p-ksylenu do
pozostałych izomerów ksylenu (od 0,32 do 0,37), natomiast w ksylenach otrzymywanych w procesie reformingu
stosunek ten wynosi 0,29. Poza tym zawartość etylobenzenu w ksylenach otrzymywanych w procesie według
wynalazku wynosi do 2% wagowych, natomiast w ksylenach otrzymywanych na drodze reformingu zawartość
etylobenzenu wynosi do 13% wagowych.

Przykład I. Proces dysproporcjonowania toluenu prowadzono w reaktorze typu przepływowego,
w którym znajdowało się 100 ml katalizatora zawierającego 50% wagowych wodorowo-lantanowcowej formy
zeolitu Y i 50% tlenku glinu zawierającego 10% B_2O_3 , 2% HF i 2% Mo. Do reaktora podawano toluen w ilości
150 ml/godz. oraz gaz nośny (48 NI/godz.). Proces prowadzono w temperaturze $550^{\circ}C$ i pod ciśnieniem
= 10 atn. Uzyskane produkty ciekłe zawierały: benzen 22% wagowych, ksyleny 14% wagowych.

Stosując wyżej opisany katalizator prowadzono w analogiczny sposób szereg doświadczeń, których parametry
procesu oraz wyniki zamieszczono w tablicy 1.

Przykład II. Proces dysproporcjonowania toluenu prowadzono w obecności katalizatora jak
w przykładzie I. Dodatkowo obok surowców podstawowych wprowadzono do reaktora jako związek tlenowy
aceton w ilości 2% w stosunku do ogólnego wsadu. W produkcie reakcji stwierdzono wyższą zawartość benzenu
i ksylenów w porównaniu z procesem, w którym nie stosowano $(CH_3)_2CO$.

W tablicy 2 podano wpływ udziału innych związków tlenowych na ilość powstających produktów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania benzenu i ksylenów z frakcji polimetylobenzenowej, toluenu lub mieszaniny tych
surowców w dowolnym stosunku wzajemnym prowadzony w obecności gazu nośnego w podwyższonej tempera-
turze, przy zwiększonym ciśnieniu w obecności katalizatora glinokrzemianowego, znamienny tym, że proces
prowadzi się wobec dwuskładnikowego katalizatora zawierającego 5–90% wagowych lantanowcowo-wodorowej
formy zeolitu Y i 95–10% tlenku glinu, w którym znajduje się 2–30% B_2O_3 , 1–5% HF i 1–15% substancji
stabilizującej typu metalu o zmiennej wartościowości.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w temperaturze 300 – $550^{\circ}C$, przy
ciśnieniu 10–50 atn, przy obciążeniu katalizatora surowcem 0,2 do 5 l surowca/l katalizatora X godz. w obecności
gazu nośnego w ilości 1,5 do 15 moli/mol surowca.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że wraz z surowcem podstawowym wprowadza się do procesu
związki tlenu, takie jak H_2O ; $(CH_3)_2O$ w ilości do 5% wagowych.

T a b l i c a 1

Lp.	Warunki procesu konwersji węglowodorów alkiloaromatycznych					Zawartość w produkcie % wag.		
	Temp. °C	Ciś. atn	Obciąż. ka- talizatora l sur./l kat. x godz.	Stosunek molowy toluen trójmetylo- benzeny	gaz nośny surowiec	benzen	ksyleny	stosunek molowy benzen: ksyleny
1	550	10	1,5	1 : 0	1,5 : 1	22	14	1,8
2	450	50	1,5	1 : 0	10 : 1	18	17	1,4
3	350	10	1,5	1 : 1	8 : 1	2	37	0,06
4	450	40	1,5	5,6 : 1	10 : 1	13	26	0,7
5	530	50	1,5	0 : 1	5 : 1	5	37	0,2
6	550	20	0,25	1 : 0	3 : 1	22	10	3,2
7	500	50	2,5	1 : 0	7 : 1	15	11	1,8
8	300	50	1,5	1 : 1	1,5 : 1	1,2	26	0,1
9	380	50	1,0	1 : 0	15 : 1	14	17	1,2
10	510	50	1,5	1 : 4	1,5 : 1	7	20	0,7

T a b l i c a 2

Lp.	Proces konwersji węglowodorów alkiloaromatycznych	Zawartość w produkcie (% wag.)		Zawartość koksu osadzonego na katalizatorze
		benzen	ksyleny	
1	bez dodatku $(CH_3)_2CO$	13,6	14,9	—
2	z dodatkiem $(CH_3)_2CO$	14,5	15,7	—
3	bez dodatku H_2O	10,5	7,9	8,5
4	z dodatkiem H_2O	19,2	11,0	4,1