



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

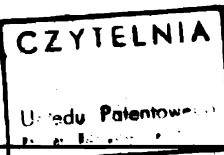
Zgłoszono: 15.11.77 (P. 223453)

Pierwszeństwo: 26.09.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 23.04.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984

Int. Cl.³ C07C 5/22
//B01J 29/04



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: STANDARD OIL COMPANY, Chicago (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób izomeryzacji ksilenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji ksilenów, w którym surowiec zawierający ksyleny kontaktuje się w podwyższonej temperaturze z katalizatorem stanowiącym krystaliczne zeolitowe sito molekularne.

Od dawna wiadomo, że zarówno naturalne jak i syntetyczne zeolity działają katalizująco w wielu procesach przerobu węglowodorów. Zeolity są to porowate, krystaliczne glinokrzemiany o określonej i uporządkowanej strukturze, posiadające w sieci krystalicznej mniejsze i większe komory połączone z kanałami. Komory te i kanały mają na ogół jednakowe wymiary w całej sieci krystalicznej, co umożliwia selektywny rozdział węglowodorów.

W konsekwencji, materiały te w wielu przypadkach można określać jako sita molekularne, i są one stosowane, oprócz procesów adsorpcyjnych, także w procesach katalitycznych. Na właściwości katalityczne zeolitów ma w pewnym stopniu wpływ wymiar cząstek, które wnikając selektywnie w uporządkowaną strukturę krystaliczną tych materiałów kontaktują się z katalitycznie aktywnymi centrami.

Ogólnie biorąc, terminem „sita molekularne” określa się zarówno naturalne jak i syntetyczne związki krystaliczne zawierające jon dodatni. Z reguły noszą one nazwę glinokrzemianów, jakkolwiek definicja ta obejmuje również inne związki krystaliczne. Siatka krystaliczna glinokrzemianów zbudowana jest z czworościanów SiO_4 i AlO_4 , w której

2

atomy krzemu i glinu połączone są przez wspólne atomy tlenu. Elektrowartościowość atomu glinu jest komponowana przez jony dodatnie, na przykład metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

Postęp techniczny spowodował rozwój produkcji syntetycznych związków krystalicznych. Do najbardziej rozpowszechnionych należą glinokrzemiany, które w literaturze patentowej i w publikacjach oznaczają się dla rozróżnienia literami lub innymi symbolami. Przykładami takich związków są Zeolit A (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2882243), Zeolit X (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2882244), Zeolit Y (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3130007), Zeolit ZSM-5 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3702886), Zeolit ZSM-11 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3709979), Zeolit ZSM-12 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3832449) i inne.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3702886 opisano zeolit ZSM-5 o charakterystycznym widmie dyfrakcyjnym i o następującym składzie, wyrażonym stosunkiem molowym tlenków $0,9 \pm 0,2 \text{ M}_{2/n} \text{O} : \text{W}_2\text{O}_3 : 5-100 \text{ YO}_2 : z \text{ H}_2\text{O}$, gdzie M oznacza kation, n — wartościowość kationu n, W oznacza glin lub gal, Y oznacza krzem lub german a z oznacza liczbę od 0—40, działający katalitycznie w procesie izomeryzacji ksilenów. Zeolit

ZSM-5 może być stosowany jako katalizator w postaci zawierającej jony metali alkalicznych, jony amonowe, wodorowe lub inne kationy metali o zmiennej lub stałej wartościowości. Ponadto w skład katalizatora, można na drodze wymiany jonowej, impregnacji lub mieszania, wprowadzić inne składniki o działaniu katalitycznym, np. wolfram, wanad, molibden, ren, nikiel, kobalt, chrom, magnez lub metale szlachetne.

Ponadto pożądanym jest komponowanie katalizatora, stanowiącego zeolit ZSM-5 z materiałami odpornymi na działanie podwyższonej temperatury, w jakiej prowadzi się proces izomeryzacji, takich jak np. inne syntetyczne lub naturalne zeolity i substancje nieorganiczne, takie jak glinki, krzemionka i/lub tlenki metali.

Ponadto zeolit ZSM-5 można łączyć z matrycą z porowatego materiału, np. takim jak krzemionka — tlenek glinu, w ilości 1—90% wagowych. Proces izomeryzacji przy użyciu katalizatora opartego na zeolicie ZSM-5 prowadzi się zwykle w podwyższonej temperaturze.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3941871 ujawniono inny organiczny krzemian o charakterystyce dyfrakcyjnej zbliżonej do zeolitu ZSM-5 i o następującym składzie wyrażonym stosunkiem molowym tlenków: $0,9 \pm 0,2 [x R_2O + (1-x) M_{2/n}O] : <0,005 Al_2O_3 : >1 SiO_2$ gdzie M oznacza metal inny niż metal z grupy IIIA układu okresowego pierwiastków, n oznacza wartościowość tego metalu, R oznacza rodnik alkiloamoniowy a x ma wartość od 0—1, działający katalitycznie także w procesach izomeryzacji.

Podobnie jak w przypadku zeolitu ZSM-5, w skład katalizatora opartego na opisanym organicznym krzemianie można na drodze wymiany jonowej, impregnacji lub mieszania wprowadzać wymienione poprzednio składniki o działaniu katalitycznym, jak również komponować ten organiczny krzemian o działaniu katalitycznym ze wspomnianymi poprzednio materiałami odpornymi na działanie podwyższonej temperatury bądź rozprowadzać we wspomnianej wyżej porowatej matrycy.

W żadnym z wymienionych opisów nie opisano jednak bardziej szczegółowo procesu izomeryzacji ksylenów.

Przeprowadzając próby izomeryzacji ksylenów przy użyciu opisanych, znanych zeolitów stwierdzono, że izomeryzacja przebiega z niezbyt dużą selektywnością, a straty ksyleny są znaczące.

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej izomeryzacji ksyleny, polegający na tym, że ksylen poddaje się w podwyższonej temperaturze działaniu krystalicznego borokrzemianu o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków: $0,9 \pm 0,2 M_{2/n}O : B_2O_3 : Y SiO_2 : Z H_2O$, gdzie M jest co najmniej jednym kationem o wartościowości n, Y zawiera się w granicach od około 4 do około 500, korzystnie od około 4 do około 200, Z przyjmuje wartości od 0 do około 160, korzystnie od 0 do około 40, a odległości międzypłaszczyznowe w sieci krystalicznej i odpowiednie intensywności szacunkowe podano w tabeli 1.

Nowy borokrzemian stosowany w sposobie według wynalazku określono symbolem AMS-1B.

Występujący w powyższym wzorze kation pierwotny „M” można co najmniej częściowo zastąpić drogą wymiany jonowej innymi kationami, stosując metody dobrze znane fachowcom. Korzystnymi kationami są kationy alkiloamoniowe, jony metali, jony amoniowe i wodorowe oraz ich mieszaniny.

Szczególnie korzystnymi są takie kationy, które zwłaszcza w procesie konwersji węglowodorów powodują wzrost aktywności katalitycznej borokrzemianu AMS-1B. Należą do nich kationy wodoru, metali ziem rzadkich metali alkalicznych, glinu, metali grupy IB, IIB i grupy VIII układu okresowego, zwłaszcza niklu, kationy metali szlachetnych, manganu, jak również kationy innych katalitycznie aktywnych metali i związków, oraz ich mieszaniny, korzystnie kationu wodoru i niklu lub wodoru, niklu i metalu alkalicznego. Składniki katalitycznie aktywne mogą stanowić od około 0,05 do około 25 procent wagowych krystalicznego borokrzemianu AMS-1B.

Związki należące do rodziny krystalicznych borokrzemianów AMS-1B stosowanych jako katalizator w sposobie według wynalazku odznaczają się specyficzną budową krystaliczną. Widma dyfrakcyjne tych związków otrzymywano techniką proszkową za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy Philips, stosując promieniowanie $CuK\alpha$ lampy miedziowej połączonej z monochromatorem ogniskującym AMR oraz szczeliną kompensującą theta, w którym wielkość szczeliny kompensującej zmienia się wraz z kątem theta.

Wyniki z dyfraktometru przetworzono za pomocą elektronicznej maszyny cyfrowej z oprogramowaniem typu Canberra i zapisując dane na taśmie rejestrującej oraz w postaci tabulogramów. Szczelina kompensacyjna i wyniki z zespołu Canberra miały tendencję do zwiększania stosunku pików do tła i przy zmniejszaniu się intensywności poszczególnych pików przy małych kątach theta [wysoka wartość d (wyrażona jako wielokrotność wartości $1 \cdot 10^{-10}$)] oraz zwiększania intensywności pików przy dużych kątach theta [niska wartość d (wyrażona jako wielokrotność wartości $1 \cdot 10^{-10}m$)]. Wszystkie przedstawione w opisie rentgenogramy dyfrakcyjne wykazano przy użyciu powyższej metody analitycznej.

Intensywności względne obliczano jako $100 I/I_0$, gdzie symbol I_0 oznacza intensywność najsilniejszego zarejestrowanego pików, zaś I jest wartością aktualnego odczytu dla konkretnej odległości międzypłaszczyznowej.

Dla uproszczenia, dowolnie przyjęto następujące oznaczenia intensywności względnych:

I/I_0	Intensywność oznaczona szacunkowo
poniżej 10	bardzo słabe
10—19	słabe
20—39	średnie
40—70	silne
powyżej 70	bardzo silne

W tabeli 1 podano dyfraktogram typowy dla borokrzemianu AMS-1B kalcynowanego w temperaturze 535°C, mający wyraźne linie o intensywnościach względnych równych lub wyższych od 11.

Tabela 1

Odległość międzyplaszczynowa d (10^{-10}m)	Intensywność względna	Intensywność szacunkowa
11.3 ± 0.2	38	średnia
10.1 ± 0.2	30	średnia
6.01 ± 0.07	14	słaba
4.35 ± 0.05	11	słaba
4.26 ± 0.05	14	słaba
3.84 ± 0.05	100	bardzo silna
3.72 ± 0.05	52	silna
3.65 ± 0.05	31	średnia
3.44 ± 0.05	14	słaba
3.33 ± 0.05	16	słaba
3.04 ± 0.05	16	słaba
2.97 ± 0.02	22	średnia
2.48 ± 0.02	11	słaba
1.99 ± 0.02	20	średnia
1.66 ± 0.02	12	słaba

Dla borokrzemianu AMS-1B poddanego jedynie łagodnemu suszeniu w temperaturze 165°C otrzymany dyfraktogram przedstawia się następująco.

Tabela 2

Odległość międzyplaszczynowa d (10^{-10}m)	Intensywność względna	Intensywność szacunkowa
11.4 ± 0.2	19	słabe
10.1 ± 0.2	17	słabe
3.84 ± 0.05	100	bardzo silne
3.73 ± 0.05	43	silne
3.66 ± 0.05	26	średnie
3.45 ± 0.05	11	słabe
3.32 ± 0.05	13	słabe
3.03 ± 0.05	12	słabe
2.98 ± 0.02	16	słabe
1.99 ± 0.02	10	słabe
1.66 ± 0.02	20	średnie

Dla borokrzemianu kalcynowanego scharakteryzowanego w tabeli 1 układ prążków dyfrakcyjnych zapisany na taśmie rejestrującej przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Odległość międzyplaszczynowa d (10^{-10}m)	
zapis 1	zapis 2 *)
1	2
11.3	11.2
10.2	10.0
7.49	7.37
6.70	6.70
6.41	6.36
6.02	5.98
5.71	5.67
5.60	5.57
5.01	5.34
4.62	5.01

c. d. tabeli 3

1	2
4.37	4.62
4.27	4.35
4.00	4.25
3.85	4.00
3.72	3.85
3.64	3.70
3.48	3.64
3.44	3.46
3.30	3.42
3.14	3.30
3.04	3.25
2.98	3.12
2.86	3.04
2.71	2.97
2.60	2.86
2.48	2.71
2.39	
2.32	
2.22	
2.00	
1.99	
1.95	
1.91	
1.86	
1.75	
1.66	

*) zapis zakończono przy $d = 2,71 \cdot 10^{-10}\text{m}$.

Jak wspomniano poprzednio, krystaliczne borokrzemiany AMS-1B znajdują zastosowanie w procesie izomeryzacji węglowodorów aromatycznych, w tym zwłaszcza węglowodorów podstawionych kilkoma grupami alkilowymi, na przykład ortoksylenu, których celem jest utworzenie mieszaniny bardziej wartościowych produktów zawierających benzen, ksylene oraz inne wyższe pochodne benzenu podstawione grupami metylowymi.

Jeśli w procesach izomeryzacji stosuje jako katalizator krystaliczny borokrzemian AMS-1B zawierający odpowiednie kationy w miejscach wymienionych jonów, wówczas pożądane izomery otrzymuje się ze znacznie wyższą selektywnością niż w przypadku stosowania znanych zeolitów.

Stała aktywność, nie ulegająca zmianie ani w wysokich temperaturach ani pod wpływem czynników deaktywujących powoduje, że omawiana grupa związków krystalicznych znajduje szerokie zastosowanie w wysoko temperaturowych procesach, takich jak izomeryzacja ksylenów.

Krystaliczne borokrzemiany stosowane jako katalizator w sposobie według wynalazku można stosować w postaci krystalicznej, w formie amonowej, w formie kwasowej lub w postaci jedno- i wielowartościowych jonów. Można również stosować ich mieszaniny.

Krystaliczne borokrzemiany AMS-1B można także stosować w postaci kompozycji ze składnikami uwodorniającymi, takimi jak wolfram, wanad, molibden, ren, nikiel, kobalt, chrom, mangan lub z metalami szlachetnymi, takimi jak platyna lub pallad, bądź też z metalami ziem rzadkich spełniających rolę czynników uwodorniająco-odwodor-

niających. Składniki te można wprowadzić na miejsce centrów kationowych, oznaczonych w powyższych wzorach symbolem „M”, można je również mieszać z borokrzemianami lub impregnować nimi borokrzemian. Przykładowo, platynę można wprowadzić do sieci krystalicznej borokrzemianu za pomocą jonów zawierających platynę metaliczną.

Jak wspomniano wyżej, kation pierwotny zasocjowany z krystalicznym borokrzemianem AMS-1B można wymienić na szereg innych kationów. Znanym fachowcom metody wymiany jonów omówiono w wielu patentach, włącznie z opisami patentowymi Stanów Zjednoczonych nr 3140249, 3140251 i 3140253.

Poddając borokrzemian wymianie jonowej, impregnacji lub działając na niego odpowiednim związkiem otrzymuje się borokrzemian zawierający na powierzchni lub wewnątrz sieci krystalicznej substancję katalitycznie aktywną. Otrzymaną w ten sposób kompozycję przemyciwa się, suszy w temperaturze od około 66 do około 316°C, a następnie poddaje kalcynacji w atmosferze powietrza, azotu lub w ich mieszaninie, regulując temperaturę w granicach od około 260 do około 816°C.

Wymiana jonów w sieci krystalicznej borokrzemianu nie wpływa zasadniczo na jego widmo dyfrakcyjne. Mogą wprawdzie zachodzić nieznaczne różnice w obrazie rentgenowskim, jednak obraz ogólny pozostaje w zasadzie bez zmian. Przyczyną niewielkich zmian w widmie mogą być także różne warunki procesu wytwarzania borokrzemianu. Nie mniej jednak taki związek nadal zaliczany jest do klasy krystalicznych borokrzemianów AMS-1B, charakteryzującej się widmem dyfrakcyjnym przedstawionym w tablicach 1, 2 i 3.

Krystaliczny borokrzemian może występować w katalizatorze samodzielnie lub na podłożach, bądź w postaci mieszanin z różnymi lepiszczami, zależnie od zamierzonego sposobu jego stosowania. Można go stosować w postaci tabletek lub wytłaczać.

Krystaliczne borokrzemiany stosuje się również w kompozycji z aktywnymi lub nieaktywnymi substancjami, jak również z organicznymi i nieorganicznymi związkami spełniającymi rolę spoiwa, a także rozproszone w matrycy z ogniotrwałego nieorganicznego tlenku.

Znanymi substancjami tego typu są dwutlenek krzemu, mieszanina dwutlenku krzemu z tlenkiem glinu, roztwory koloidalne tlenku glinu, glinki takie jak bentonit lub kaolin oraz inne rodzaje spoiw dobrze znane fachowcom. Można go również stosować w postaci mieszaniny z porowatymi substancjami stanowiącymi matrycę katalizatora, jak mieszanina tlenków krzemu i cyrkonu, tlenków krzemu i magnezu, tlenków krzemu i glinu, tlenków krzemu i toru, tlenków krzemu i berylu, tlenków krzemu i tytanu. Można je także dodawać do kompozycji trójskładnikowych, takich jak mieszanina tlenków krzemu, glinu i toru, itp., a także łączyć z innymi związkami znanymi fachowcom.

Korzystnie jako katalizator w sposobie według wynalazku stosuje się borokrzemian ASM-1B rozproszony w tlenku glinu, przy czym borokrzemian

i/lub tlenek glinu jest impregnowany metalem będącym katalizatorem uwodornienia.

Ilość krystalicznego borokrzemianu w końcowym produkcie może się zawierać w granicach od kilku do stu procent.

Krystaliczny borokrzemian AMS-1B zasadniczo wytwarza się przez zmieszanie w wodnym środowisku tlenków boru, sodu lub innych metali alkalicznych z krzemem i związkiem czteroalkiloamonowym. Ilości reagentów, w przeliczeniu na tlenki, podano w tabeli 4.

Tabela 4

15	SiO ₂ /B ₂ O ₃ R ₄ N (R ₄ N ⁺ + Na ⁺) OH ⁻ /SiO ₂	Stosunki molowe reagentów
		5—600 (lub wyższe) 0,1—1 0,01—10

gdzie R oznacza grupę alkilową i — korzystnie — propylową. W środowisku wodnym stężenia te mogą ulegać zmianie.

W zasadzie korzystny stosunek molowy wody do jonu hydroksylowego zawiera się w granicach od około 10 do około 500 lub powyżej. Zmieniając ilość boru (w postaci B₂O₃) w mieszaninie reakcyjnej zmienia się stosunek molowy SiO₂/B₂O₃ w końcowym produkcie od około 40 do około 500 lub powyżej.

Jeśli w danym procesie obecność tlenku glinu jest niepożądana, wówczas w celu usunięcia go z sieci krystalicznej borokrzemianu należy zwiększyć stosunek molowy SiO₂/B₂O₃ do wartości 2000—3000. Zasadniczo wartość tego stosunku uwarunkowana jest jedynie dostępnością surowca pozbawionego tlenku glinu.

Stosunek molowy SiO₂/B₂O₃ w końcowym produkcie może się zawierać w granicach od około 4 do około 500 lub powyżej. W warunkach laboratoryjnych otrzymuje się obecnie produkt, w którym stosunek molowy SiO₂/B₂O₃ wynosi około 40 lub poniżej. Można też uzyskać niższe wartości tego stosunku.

Biorąc pod uwagę właściwości znanych glinokrzemianów, takich jak mordenit i ferrierit należy przypuszczać, że przy stosunku molowym SiO₂/B₂O₃ około 80 w jednej komórce elementarnej borokrzemianu będzie występować około 4,5 czworościanu BO₄, a wobec tego pojedynczy czworościan BO₄ powinien występować przy stosunku SiO₂/B₂O₃ około 500. Przy wyższych wartościach tego stosunku wiele komórek elementarnych nie będzie w ogóle zawierać czworościanu BO₄. Związku o takiej strukturze krystalicznej nie można uważać za borokrzemian.

Ponieważ nie istnieją kryteria określające przy jakim stosunku SiO₂/B₂O₃ dany związek jest borokrzemianem, zatem bezpiecznie jest przyjąć, że nie może być nim związek, w którym stosunek molowy SiO₂/B₂O₃ jest wysoki (około 1000 lub powyżej) ponieważ wówczas efekt wywołany obecnością czworościanu BO₄ w sieci krystalicznej maleje. Takiego związku nie można już uważać za borokrzemian.

Typowe warunki reakcji wytwarzania borokrzemianu ASM-1B obejmują ogrzewanie reagentów

do temperatury od około 90 do około 250°C lub wyższej w ciągu od około kilku godzin do kilku tygodni lub dłużej. Do wytrącenia krystalicznego borokrzemianu AMS-1B korzystny zakres temperatur wynosi od około 150 do około 180°C. Szczególnie korzystnie wytwarza się go w temperaturze około 165°C przez okres około 7 dni.

Otrzymany związek wydziela się znanymi metodami, na przykład przez filtrację. Placek filtracyjny suszy się ostrożnie w ciągu od kilku godzin do kilku dni w zmiennych temperaturach, po czym otrzymaną suchą bryłę rozciera się na proszek lub rozdrabnia do niewielkich cząstek i wytłacza, formuje w tabletki lub inne kształtki w zależności od późniejszego sposobu użycia. Zazwyczaj otrzymany w ten sposób produkt zawiera jon czteroamoniowy, który — o ile to konieczne — usuwa się ze związku poprzez aktywowanie lub kalcynację.

Kalcynację na ogół prowadzi się w temperaturach od około 427 do około 871°C lub wyższych. Skrajnie wysokie temperatury kalcynacji mogą być szkodliwe dla struktury krystalicznej lub mogą nawet ją całkowicie zniszczyć. Z reguły wystarczająca jest temperatura około 927°C.

Jak wspomniano poprzednio, krystaliczny borokrzemian AMS-1B stosuje się jako katalizator w procesie izomeryzacji w fazie ciekłej lub gazowej, w tym zwłaszcza do izomeryzacji mieszaniny ksylenów w produkt z przewagą paraksyleny. Izomeryzację prowadzi się zwykle w temperaturze 93,3—538°C, korzystnie 121—482°C, pod ciśnieniem 101—6998 kPa, przy wagowej godzinowej szybkości przepływu 0,01—90, korzystnie 1—20, ewentualnie w obecności wodoru przy stosunku molowym wodoru do węglowodoru wynoszącym do 20.

Wyboru katalitycznych czynnych kationów, jakie wprowadza się do sieci krystalicznej borokrzemianu ASM-1B (kation M we wzorze tlenkowym) można dokonać spośród dobrze znanych w technice kationów o działaniu katalitycznym. Należą do nich kation alkiloamoniowy, amoniowy, wodorowy oraz kationy metali, takich jak kationy metali ziem rzadkich, glinu, kationy metali z grupy IB, IIB i VIIB układu okresowego pierwiastków, kationy metali szlachetnych lub magnezu, bądź ich mieszaniny.

Korzystnym kationem jest kation niklu sam lub w mieszaninie z kationami wodoru, lub z kationami wodoru i metalu alkalicznego.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach.

Przykład I. Krystaliczny borokrzemian AMS-1B wytworzono, rozpuszczając 0,25 g H_3BO_3 i 1,6 g NaOH w 60 g wody destylowanej. Do roztworu dodano 9,4 g bromku czteropropylamoniowego, po czym — energicznie mieszając — jako źródło krzemu wprowadzono 12,7 g preparatu o nazwie Ludox-AS stanowiącego koloidalny żół polimerycznego kwasu krzemowego stabilizowanego do postaci soli amonowej, wytwarzanego przez firmę E. I. du Pont de Nemours and Co. (30% fazy stałej). Po dodaniu Ludoxu otrzymano „zważony”, galaretowany roztwór o barwie mlecznej. Roztwór ten przeniesiono do naczynia reakcyjnego i szczel-

nie zamknięto. Naczynie utrzymywano w piecu w temperaturze 165°C w ciągu 7 dni, po czym je otwarto i zawartość przesączono.

Otrzymany krystaliczny związek przemyto dużą ilością wody i wysuszono w piecu o silnym przedmuchu powietrza w temperaturze 165°C. Na podstawie analizy rentgenowskiej stwierdzono, że otrzymany produkt daje układ prążków dyfrakcyjnych typowy dla borokrzemianu AMS-1B, wykrytalizowanego w 100%, jak przedstawiony w tablicy 1. Wydajność wynosiła w przybliżeniu 2 g.

Stosunki molowe reagentów użytych do wytworzenia otrzymanego borokrzemianu AMS-1B przedstawiają się następująco:

15	SiO_2/B_2O_3	31,5
	R_2O/R_2O+Na_2O	0,23
	OH^-/SiO_2	0,56
	H_2O/OH^-	95

Tak otrzymany krystaliczny borokrzemian AMS-1B użyto do wytwarzania katalizatora izomeryzacji, kalcynując go w powietrzu w temperaturze 535°C w ciągu 4 godzin celem usunięcia zasady organicznej. Wyprażone sita molekularne poddano wymianie jonowej przemylając jednokrotnie roztworem zawierającym 20 g NH_4NO_3 w 200 ml wody oraz dwukrotnie roztworem zawierającym 20 g octanu amonu w temperaturze 88°C w ciągu 2 godzin.

Po wysuszeniu borokrzemian kalcynowano w temperaturze 482°C w ciągu 4 godzin, po czym ochłodzono go w ciągu 4 godzin do temperatury 38°C. Wyprażony borokrzemian impregnowano w ciągu 2 godzin w temperaturze 88°C 100 ml 5% roztworu $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$. Otrzymane sita przemyto następnie wodą wymywając z niego całkowicie jony Ni^{++} , wysuszono i poddano kalcynacji w sposób opisany wyżej.

Z około 2 g borokrzemianu sporządzono zawiesinę w 16,9 g hydrazolu PHF- Al_2O_3 (8,9% fazy stałej) i całość dokładnie wymieszano. Do zawiesiny dodano — energicznie mieszając — 1 ml wody destylowanej i 1 ml stężonego roztworu NH_4OH . Mieszaninę borokrzemianu AMS-1B z Al_2O_3 umieszczono w suszarce w temperaturze 165°C na okres 4 godzin.

Wysuszoną substancję poddano ponownie kalcynowaniu w sposób opisany wyżej. Wyprażony katalizator rozdrobniono do cząstek o rozmiarach 0,188—0,59 mm i impregnowano 2 ml 5% roztworu wodnego (w wodzie destylowanej) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$. Katalizator ponownie wysuszono i aktywowano w kolejnej programowanej kalcynacji.

Po wyprażeniu katalizator zawierał 65% wagowych borokrzemianu i 35% wagowych bezpostaciowego tlenku glinu, przy czym około 0,5% wagowych całej masy stanowił nikiel.

Jeden gram aktywowanego i jednakowo rozdrobnionego katalizatora umieszczono w mikroreaktorze i nasłano H_2S w ciągu 20 minut w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewano w atmosferze wodoru do temperatury 315,5°C. Przez mikroreaktor w ciągu 1 godziny przepuszczano surowiec o składzie podanym w tabeli 5, w następujących warunkach:

Temperatura 427°C
 Ciśnienie 10,342.10⁵ Pa
 Obciążenie katalizatora,
 (godzinowa objętościowa
 szybkość przepływu) 8,28 godz.⁻¹
 H/HC (stosunek molowy
 wodoru do węglowodoru) 7

Z powodu ograniczeń aparaturowych przeprowadzono jedynie analizę strumieni ciekłych. Ilość lekkich produktów, określona drogą gazowej analizy chromatograficznej gazów opuszczających reaktor była niska. Stwierdzono, że objętość tych gazów nie wpływa w istotny sposób na zmniejszenie wydajności cieczy otrzymywanej przy zastosowaniu tego katalizatora.

Tabela 5

Składnik	Skład ciekłego surowca (procenty wagowe)	Skład ciekłego produktu (procenty wagowe)
1	2	3
Parafiny i nafteny	0,03	0,08
Benzen	—	1,51
Toluen	0,077	0,26

c. d. tabeli 5

1	2	3
Etylobenzen	19,71	17,55
Paraksylen	—	19,45
Metaksylen	79,80	46,40
Ortoksylen	0,58	14,96
C ₉ + *)	—	1,00*)

*) jedynie wartość przybliżona.

Przykład II. W przykładzie tym wykazano wyższą wydajność nowego krystalicznego borokrzemianu AMS-1B, w porównaniu ze znanym zeolitycznym krystalicznym sitem molekularnym, jakim jest krystaliczny glinokrzemian ZSM-S, w procesie izomerizacji ksylenów.

Krystaliczny borokrzemian AMS-1B sporządza się jak opisano w przykładzie I. Podobnie sporządza się krystaliczny glinokrzemian z tym, że zamiast boranu sodowego (powstałego z H₃BO₃:NaOH) stosuje się glinian sodowy. W obu przypadkach katalizator, stosowany w procesie izomerizacji ksylenów przygotowuje się jak opisano w przykładzie I z tą różnicą, że nie prowadzi się impregnacji katalizatora roztworem związku niklu.

Oba otrzymane katalizatory bada się pod kątem zdolności izomerizacji ksylenów, stosując surowice o składzie podanym w tabeli 6. Warunki prowadzenia procesu izomerizacji i otrzymane wyniki przedstawiono również w tabeli 6.

Tabela 6

Porównanie selektywności znanego glinokrzemianu ZSM-5 z nowym borokrzemianem AMS-1B w procesie izomerizacji ksylenów przy stałej aktywności.

Sito molekularne	ZSM-5		AMS-1B	
	Surowice % wago- wych	Produkt % wagowych	Surowice % wago- wych	Produkt % wagowych
Temperatura w reaktorze °C	338	349	426,7	448,9
Ciśnienie w reaktorze, 10 ⁵ Pa	10,342	10,342	10,342	10,342
Wagowa godzinowa szybkość przepływu, godzina ⁻¹	6,54	5,80	3,24	1,45
Stosunek molowy wodoru do węglowodoru H ₂ /HC	5,9	6,6	11,8	26,4
Skład				
Parafiny i nafteny	—	0,06	0,05	0,01
Benzen	—	3,44	—	0,84
Toluen	0,07	2,18	0,07	0,35
Etylobenzen	18,40	12,39	19,56	17,87
p-ksylen	10,10	18,30	8,56	18,31
m-ksylen	46,84	41,25	47,83	42,37
o-ksylen	24,06	17,62	23,66	19,14
C ₉ +	0,53	4,76	0,22	1,21
Procent zbliżenia do stanu równowagi, p-ksylen	97,0	100,1	96,0	101,7
Straty ksyleny na jedno przejście, %	4,18	4,73	0,40	0,50

Wyniki przedstawione w tabeli 6 są przedstawione dla stałego procentu zbliżenia do stanu równowagi dla p-ksylenu. Jest to równoważne z porównaniem przy stałej konwersji. Z przedstawionych danych wynika, że 100% zbliżenia do stanu równowagi straty ksylenu wynoszą 0,47% na jedno przejście przez reaktor. Wartość strat wyraża selektywność działania katalizatora. Im bardziej selektywny katalizator, tym mniejsze straty ksylenu na jedno przejście surowca przez reaktor.

W przypadku prowadzenia izomeryzacji przy użyciu katalizatora zawierającego znany krystaliczny glinokrzemian ZSM-5, przy 100% zbliżenia do stanu równowagi, straty te wynoszą 4,73% co jest wartością dziesięciokrotnie większą, niż w przypadku stosowania katalizatora, zawierającego nowy borokrzemian AMS-1B. Tak więc, katalizator zawierający borokrzemian jest bardziej selektywny niż katalizator zawierający glinokrzemian ZSM-5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izomeryzacji ksilenów w którym surowce zawierające ksyleny kontaktuje się w podwyższonej temperaturze z katalizatorem stanowiącym krystaliczne zeolitowe sito molekularne, **znamienny tym**, że surowce kontaktuje się z katalizatorem stanowiącym krystaliczny borokrzemian o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków: $0,9 \pm 0,2 M_{2/n}O : B_2O_3 : YSiO_2 : ZH_2O$, gdzie M jest co najmniej jednym kationem o wartościowości n, Y oznacza liczbę od 4 do około 500, a Z przyjmuje wartości od 0 do około 160.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izomeryzację prowadzi się w temperaturze od około 121 do około 482°C pod ciśnieniem 101—6998 kPa, przy wagowej godzinowej szybkości przepływu od około 1 do około 20 i ewentualnie w obecności wodoru przy stosunku molowym wodoru do węglowodoru do 20.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się krystaliczny borokrzemian o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków podanym w zastrz. 1, w którym M stanowi kation alkiloamoniowy, amoniowy, wodorowy, kation metalu lub ich mieszaninę.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się borokrzemian, w którym M stanowi kation metalu ziem rzadkich, glinu, metalu z grupy IB, IIB, lub VII układu okresowego pierwiastków bądź kation metalu szlachetnego lub manganu.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się borokrzemian, w którym M stanowi kation niklu.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się borokrzemian, w którym M stanowi mieszaninę kationu wodoru, niklu i metalu alkalicznego.

7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że M stanowi mieszaninę kationu niklu.

8. Sposób według zastrz. 1, albo 2, albo 4, albo 5, albo 6, albo 7, **znamienny tym**, że stosuje się krystaliczny borokrzemian o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków podanym w zastrz. 1, w którym Y przyjmuje wartość od około 4 do około 200.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków podanym w zastrz. 1, w którym Z zawiera się w granicach od około 0 do około 40.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator stanowiący borokrzemian rozproszony w matrycy z ogniotrwałego nieorganicznego tlenku.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator stanowiący borokrzemian rozproszony w tlenku glinu, przy czym w katalizatorze tym borokrzemian i/lub tlenek glinu jest impregnowany metalem będącym katalizatorem uwodorniania.