



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44743

Kl. 12 o, 14

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”

CO 7c 15/08

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób katalitycznej izomeryzacji ksyloli ^{ewolucja}

Patent trwa od dnia 8 stycznia 1960 r.

Pierwszeństwo: 19 września 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wiadomo, że czyste izomery ksyloli albo również mieszaniny ksyloli, których skład nie odpowiada równowadze termodynamicznej można przeprowadzić w mieszaniny w stanie równowagi przez obróbkę w fazie ciekłej katalizatorami Friedel - Crafts'a.

Dalej wiadomo, że izomeryzacja ksyloli możliwa jest również przy zastosowaniu katalizatorów stałych w fazie gazowej, przy czym jako katalizatory stosuje się sztuczne albo naturalne, ewentualnie uaktywnione kwasami krzemiany, albo tlenek glinowy traktowany kwasem fluorowodorowym, a więc substancje o właściwościach kwaśnych. Jeżeli izomeryzację ksyloli prowadzi się za pomocą tego rodzaju katalizatorów, wówczas tracą one swoją aktywność już po niewielu godzinach trwania reakcji, ponieważ przy koniecznych wysokich temperaturach podczas procesu powstają na ich powierzchni smołiste i w rodzaju koks osady. Jest wprowadzić możliwą reaktywizację przez wyprażenie katalizatora gorącym powietrzem, jednak częste wy-

prażanie katalizatora, które najczęściej trzeba przeprowadzać mniej więcej co 10 godzin, wpływa ujemnie na ekonomiczność procesu izomeryzacji ksyloli.

Proponowano już również sposoby ciągłej izomeryzacji ksyloli, w których regenerowanie katalizatora nie jest konieczne albo jest rzadko konieczne. W sposbach tych stosuje się kwaśne katalizatory, które zawierają małą ilość platyny, najczęściej 0,5 — 2,0%. Platyna powoduje prawdopodobnie w przypadku dostatecznie wysokiego cząstkowego ciśnienia wodoru uwodornienie wydzielonych na katalizatorze związków skłonnych do polimeryzacji i tak przeciwdziała ich żywieniu albo skoksowaniu. Izomeryzowanie ksyloli za pomocą katalizatorów zawierających platynę, wykazuje zalety w stosunku do procesu z prostymi kwaśnymi katalizatorami, jednak sposób ten wykazuje tę wadę, że przy wytwarzaniu katalizatora w skali technicznej potrzebne są znaczne ilości platyny.

Proponowano również stosować jako katali-

zatory przy izomeryzacji ksyli tlenki albo siarczki pierwiastków 6 podgrupy układu okresowego, w postaci czystej albo na nośnikach, które same nie są aktywne, zwłaszcza na tlenku glinowym. Tego rodzaju katalizatory powinny umożliwić pracę ciągłą bez regeneracji, jeżeli pracuje się w obecności wodoru pod średnim ciśnieniem. Doświadczenie pokazało jednak, że tlenki i siarczki pierwiastków 6 podgrupy w postaci czystej albo na nieaktywnych nośnikach, w temperaturach poniżej 525°C, katalizują izomeryzację ksyli w bardzo małym stopniu, w żadnym przypadku nie wystarczającym do celów technicznych.

Stwierdzono, że opisanych wad można uniknąć, jeżeli izomeryzację ksyli przeprowadzi się w obecności wodoru w podwyższonej temperaturze pod ciśnieniem nad takimi katalizatorami, które zawierają tlenki i (lub) siarczki pierwiastków 6 podgrupy układu okresowego na syntetycznych krzemianach glinu jako nośniku.

Przy użyciu tego rodzaju katalizatorów osiąga się w obecności wodoru i pod ciśnieniem powyżej 500 atmosfer jak też w temperaturach poniżej 525°C czasy reakcji do 1500 godzin, zanim konieczne jest regenerowanie przez prażenie.

Stwierdzono dalej, że można otrzymać szczególnie aktywne katalizatory o bardzo dużej żywotności, jeżeli krzemian glinowy służący jako nośnik wytworzy się przez dokładne zmieszanie osobno strąconych i przemitych, ale nie wysuszonych składowych nośnika tlenu ewentualnie wodorotlenku glinowego i kwasu krzemowego. Inne składniki katalizatora zwłaszcza kwas molibdenowy i (lub) kwas wolframowy, albo również odpowiednie kwasy tionowe mogą być dodawane w amoniakalnym wodnym roztworze lub zawiesinie, zarówno podczas dokładnego mieszania składowych nośnika, jak również podczas dalszej przeróbki, np. po wysuszeniu albo po ukształtowaniu nośnika. Tak wytworzony, dowolnie ukształtowany katalizator można jeszcze przed jego zastosowaniem do izomeryzacji ksyli traktować siarkowodorem, jednak katalizator nie traktowany siarkowodorem posiada również doskonałą aktywność izomeryzowania i dużą żywotność.

Nieoczekiwanie stwierdzono dalej, że takie katalizatory, które zawierają kwas molibdenowy jak też wolframowy, ewentualnie zarówno siareczek molibdenowy jak też wolframowy są bardziej aktywne, a zwłaszcza wykazują większą

żywotność aniżeli te, które zawierają tylko związki molibdenowe albo tylko związki wolframowe.

Izomeryzację ksyli za pomocą tych katalizatorów przeprowadza się korzystnie w temperaturach 400–525°C, przy ciśnieniu 5–100 atmosfer, przy obciążeniu katalizatora 0,5–2,0 objętości ksyli na objętość katalizatora i godzinę, przy stosunku molowym ksyli do wodoru 1:1 i 1:50. W takich warunkach ustala się praktycznie całkowicie równowaga między orto-, meta-, i para-ksylolem, o położeniu której informuje tablica 1, podczas gdy etylobenzen bierze udział w reakcji tylko w mniejszym stopniu. Oprócz tego występuje odalkilowanie z wytworzeniem toluolu, którego udział w ogólnej reakcji można utrzymywać poniżej 5% przez odpowiedni dobór warunków reakcji.

Techniczne prowadzenie izomeryzacji ksyli przeprowadza się w znany sposób np. w pionowo ustawionych reaktorach z umocowanym na stałe katalizatorem opisanego rodzaju, w kawałkach albo dowolnie uformowanym.

Ksylole poddawane izomeryzacji, wtłacza się do urządzenia w zwykły sposób za pomocą pompy i odparowuje w podgrzewaczu razem z wodorem albo z gazami zawierającymi wodor, parę prowadzi przez strefę z katalizatorem, a po przejściu przez generator ciepła skrapla w chłodnicy. W dołączonym rozdzielaczu rozdzielają się ciekłe ksylole od wodoru. Ten ostatni, który nie bierze chemicznie udziału w reakcji zwraca się z powrotem do procesu za pomocą pompy obiegowej. Izomeryzowane ksylole rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego i przerabia dalej. Efekt izomeryzacji śledzi się stale za pomocą znanych metod analitycznych (np. chromatografia gazowa, analiza w podczerwieni). Po ustaniu działania katalitycznego katalizator reaktywuje się przez przepuszczanie powietrza w temperaturach 400–600°C.

Jako materiał wyjściowy do izomeryzacji ksyli można stosować zarówno czyste ksylole jak też techniczne mieszaniny ksyli, których skład nie odpowiada równowadze termodynamicznej. Z czystych ksyli łatwiej przereagowują przy jednorazowym przejściu sposobem według wynalazku meta- i para- związki, aniżeli orto- związek. Szczególnie korzystnie można stosować opisany sposób do takich technicznych ksyli, które otrzymuje się podczas procesów rozkładu tych ksyli, przy czym pewne ksylole zostają usunięte całkowicie albo częściowo, tak że pozostała mieszanina ksyli nie pozostaje w rów-

nowadze termodynamicznej. Ma to np. miejsce w przypadku znanego wydzielania paraksylołu z jego mieszanin z etylobenzenem i z innymi dwoma izomerami ksylołu, przez głębokie chłodzenie. Podczas tej operacji krystalizuje około połowa obecnego paraksylołu, który można oddzielić od pozostałych składników i otrzymać przez odsączenie lub odwirowanie produkt o wysokiej czystości. Otrzymane przesącze są przez to zubożone w paraksyloł i można je sposobem według wynalazku doprowadzić do pierwotnej zawartości paraksylołu. Przez powtarzane i następujące po sobie przeprowadzanie operacji wymrażania i izomeryzacji jest możliwe otrzymanie około 60–70% pierwotnie obecnych ksyloli w postaci czystego paraksylołu.

Poza tym resztkowe mieszaniny ksyloli, które otrzymuje się przy stosunkowo łatwym rozdzielaniu ortoksylołu na drodze destylacji można przeprowadzić w około 70–80% w ortoksylołu, przez powtarzanie i następujące po sobie stosowanie destylacji rektyfikacyjnej i izomeryzacji.

W końcu, przy kombinowanej przeróbce technicznych mieszanin ksyloli, z jednej strony przez wymrażanie paraksylołu i oddzielanie orto-ksylołu na drodze destylacji, a z drugiej strony przez izomeryzację pozostałych resztkowych ksyloli można otrzymać w całości 70–85% czystego para- i czystego ortoksylołu z pierwotnie wprowadzonej ilości technicznej mieszaniny ksyloli. Poniższe przykłady objaśniają praktyczne przeprowadzenie sposobu izomeryzacji i wykazują przewagę stosowanych przy tym nowych katalizatorów izomeryzacji, w stosunku do dotychczas stosowanych katalizatorów.

Tablica 1. Równowaga izomerycznych węglowodorów aromatycznych C_8 (%)

związek	temperatura			
	25°	125°	425°	525°
etylobenzen	0,5	2,0	8,5	10,5
ortoksyloł	16,5	18,5	22,5	23,0
paraksyloł	23,5	23,0	21,5	20,5
metaksyloł	59,5	56,5	47,5	46,0

Przykład I. Ług macierzysty otrzymany przez wymrożenie paraksylołu z ksylołu pochodzącego ze smoły węgla kamiennego izomeryzowano przy zastosowaniu czterech różnych katalizatorów według tablicy 2, w tych samych warunkach (obciążenie katalizatora 1,2 objętości

ługu macierzystego) objętość katalizatora, godzina, stosunek molowy ksylołu: wodoru 1:10, temperatura 500°C, ciśnienie 35 atmosfer).

Katalizator 1 stanowił syntetyczny krzemian glinowy zawierający 60% wagowych SiO_2 i 40% wagowych Al_2O_3 otrzymany z handlowego, w wysokim stopniu wysuszonego aktywnego tlenku glinowego i z handlowego w wysokim stopniu wysuszonego żelu przez zmieszenie, dokładne zmieszanie, peptyzowanie za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego i następujące po tym kształtowanie i suszenie.

Katalizator 2 stanowił siarczek wolframu bez nośnika. Katalizator 3 otrzymano przez nasycenie katalizatora 1 amoniakalnym roztworem kwasu molibdenowego i przez następne suszenie i prażenie. Zawierał on 16,3% MoO_3 .

Katalizator 4 otrzymano przez dokładne zmieszanie strąconego, przemitygo ale nie wysuszonego wodorotlenku glinowego i strąconego, przemitygo i nie wysuszonego żelu kwasu krzemowego, przy czym podczas mieszania dodano kwas molibdenowy i kwas wolframowy w roztworze amoniakalnym. Po wysuszeniu i spastykowaniu katalizator zawierał 50% SiO_2 , 35% Al_2O_3 , 7% MoO i 8% WO_3 .

Wyniki otrzymane z katalizatorem 4 przy izomeryzacji ługów macierzystych ksyloli podane są w tablicy 2.

Tablica 2. Izomeryzacja ługu macierzystego ksyloli

Katalizator Nr	Analiza wydzielonych produktów %					Żywotność w godz.	
	toluen	etylobenzen	o-m-p-ksyloł			międzygeneracjami	całkowita
*)	2	5	18	62	13	—	—
1	8	5	19	49	19	10	3000
2	3	5	18	60	14		
3	5	5	20	51	19	200	3000
4	5	6	20	49	20	1000	1.000

*) skład produktu wsadowego.

Z tabeli widać, że za pomocą stosowanych w sposobie według wynalazku katalizatorów (Nr 3 i 4), które zawierają tlenki molibdenu ewentualnie molibdenu i wolframu na syntetycznym krzemianie glinowym jako nośniku można osiągnąć daleko wyższe okresy pracy, aniżeli za pomocą prostych katalizatorów z krzemianu glinu (Nr 1). Dalej widoczne jest, że aktywność izomeryzacji stosowanych katalizatorów (Nr 3 i 4)

jest znacznie większa od aktywności prostego katalizatora z siarczku wolframowego Nr (2), czyści katalizator z siarczku wolframowego (Nr 2) w stosowanej temperaturze reakcji 500°C praktycznie nie posiada żadnej aktywności izomeryzowania tak, że dane o jego żywotności są niemożliwe. Porównanie między stosowanymi katalizatorami (Nr 3 i 4) wykazuje przewagę tych katalizatorów, które zawierają równocześnie tlenek molibdenu i wolframu (Nr 4) i których nośnik wytworzono z oddzielnie wytrąconych i przemitych, ale nie wysuszonych składowych – wodorotlenku glinowego i kwasu krzemowego w stosunku do katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku o innym składzie, ewentualnie wytworzonych w inny sposób.

Przykład II. Ług macierzysty otrzymany przez wymrożenie paraksylolu w ksylolu pochodzącego ze smoły węgla kamiennego izomeryzowano przy użyciu pięciu różnych katalizatorów według tablicy 3, w tych samych warunkach (obciążenie katalizatora 1,2 objętości ługu macierzystego/objętość katalizatora godzina, stosunek molowy ksylol: wodór = 1:12, temperatura 500°C, ciśnienie 30 atmosfer).

Katalizator 5 otrzymano z handlowego aktywnego tlenku glinowego przez nasycanie amoniakalnym roztworem kwasu molibdenowego. Zawierał on po wysuszeniu i wyprażeniu w 500°C 10% MoO_3 .

Katalizator 6 otrzymano z handlowego aktywnego tlenku glinowego przez nasycenie amoniakalnym roztworem kwasu molibdenowego i kwasu fluorodowego. Zawierał on po wysuszeniu i wyprażeniu w 500°C 15% MoO_3 i 1,7% F.

Katalizator 7 otrzymano przez wspólne wytrącenie składników nośnika z.a drodze zmieszania roztworu szkła wodnego, roztworu siarczana glinowego i rozcieńczonego kwasu solnego, przy utrzymywaniu wartości $\text{pH} = 5,5$, a po przemyciu i wysuszeniu przez nasycenie amoniakalnym roztworem kwasu wolframowego i molibdenowego. Po wysuszeniu proszku katalizatora, spastykowany katalizator zawierał po wypróżnieniu w 500°C 50% SiO_2 , 35% Al_2O_3 , 7% MoO_3 i 8% WO_3 .

Katalizator 8 otrzymano przez dokładne zmieszanie osobno strąconego i przemitego, ale nie wysuszonego żelu krzemowego, osobno strąconego ale nie wysuszonego wodorotlenku glinowego i amoniakalnego roztworu molibdenowego. Po

wysuszeniu i wyprażeniu w 500°C zawierał on 51% SiO_2 , 34% Al_2O_3 i 15% MoO_3 .

Katalizator 9 był taki sam jak katalizator 4 z przykładu I.

Wydzielone produkty z izomeryzacji ochłodzone aż do punktu eutektycznego, a wydzielony krystaliczny paraksylol otrzymuje się przez odwirowanie na wirówce z 95%-ową czystością.

Tablica 3. Wydajność p-ksylolu z izomeryzatu (%)

Godziny pracy	Katalizator Nr				
	5	6	7	8	9
0 — 100	5,0	9,2	8,9	11,1	11,2
100 — 200	4,3	8,3	9,1	10,5	11,0
200 — 400	4,0	8,5	8,3	9,8	10,3
400 — 600	—	7,0	8,1	8,8	9,8
600 — 800	—	5,4	7,5	8,5	9,5
800 — 1000	—	4,4	—	7,8	9,6
1000 — 1200	—	—	—	—	8,8
1200 — 1400	—	—	—	—	8,0
Po regeneracji					
0 — 200	4,1	3,4	8,2	10,0	11,5
200 — 400	3,0	4,0	7,9	9,5	10,3
400 — 600	—	—	7,5	8,0	9,5

Regenerację katalizatorów przeprowadzono przez prażenie powietrzem w temperaturze 525°C pod normalnym ciśnieniem.

Tablica pokazuje, że stosowane w sposobie według wynalazku katalizatory (Nr 7, 8 i 9) przewyższają znane katalizatory (Nr 5) przy izomeryzacji ksyloli, zarówno odnośnie ich aktywności, a zwłaszcza ich żywotności.

Tablica pokazuje dalej, że przy nanoszeniu kwasu molibdenowego na tlenek glinowy traktowany kwasem fluorowodorowym (Nr 6) powstają bardziej aktywne katalizatory, aniżeli z kwasu molibdenowego i nie poddawanego obróbce tlenku glinowego oraz to, że jednak te katalizatory z tlenku molibdenowego i tlenku glinowego zawierające fluor, w wysokim stopniu nie dorównują żywotności katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku.

Porównanie katalizatorów (Nr 7, 8 i 9) między sobą pokazuje przewagę takich katalizatorów, których nośniki otrzymano z oddzielnie strąconych i przemitych, ale nie wysuszonych składowych wodorotlenku glinowego i kwasu krzemowego przez dokładne zmieszanie i następne wysuszenie (Nr 8 i 9), w stosunku do tych katalizatorów zastrzeżonych, których nośnik wytworzono w inny sposób (Nr 7). Ta przewaga uwi-

dacznia się w wysokiej aktywności i dłuższej żywotności.

Tablica pokazuje poza tym szczególnie dobre działanie, które osiąga się przez dodanie kwasu molibdenowego i wolframowego do nośnika katalizatora według wynalazku (katalizator Nr 9).

Przykład III. Ksylol z reformacji uwolniony w wysokim stopniu od ortoksylolu na drodze destylacji, zawierający 29% etylobenzenu, 5% ortoksylonu, 47% metaksylolu i 19% paraksylolu izomeryzowano w tych samych warunkach (obciążenie katalizatora 1,0 objętością ksylolu) objętość katalizatora, godzina, stosunek molowy ksylol: wodór = 1:15, temperatura 490°C, ciśnienie 40 atmosfer) nad czterema różnymi katalizatorami według poniższej tablicy 4.

Katalizator 10 był identyczny z katalizatorem 5 z przykładu II.

Katalizator 11 był identyczny z katalizatorem 3 z przykładu I.

Katalizator 12 był identyczny z katalizatorem 8 z przykładu II.

Katalizator 13 był identyczny z katalizatorem 4 z przykładu I.

Otrzymane produkty analizowano na ortoksylol na drodze chromatografii gazowej:

Tablica 4 podaje wyniki:

Zawartość ortoksylolu w izomeryzacie (%)					
godziny pracy	katalizator Nr				
		10	11	12	13
0 — 100		8	14	14	15
100 — 200		7	11	12	13
200 — 400		7	11	12	14
400 — 600		5	10	11	13
600 — 800		—	—	10	12
800 — 1000		—	—	—	10
Po regeneracji					
0 — 200		8	10	13	14
200 — 400		6	9	12	12
400 — 600		5	9	11	12
600 — 800		—	—	11	11
800 — 1000		—	—	9	10

Regenerację katalizatorów przeprowadzono przy 525°C i przy normalnym ciśnieniu przez prażenie powietrzem.

Tablica pokazuje, że katalizatory (Nr 11, 12 i 13) znacznie przewyższają aktywnością znane katalizatory (Nr 10).

Dalej widać, że spośród katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku, szczególnie dużą żywotnością odznaczają się te, których nośnik otrzymano z oddzielenie wytrąconych i przemitych ale nie wysuszonych składowych — wodorotlenku glinowego i kwasu krzemowego przez dokładne zmieszanie i następne wysuszenie (Nr 12 i 13).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej izomeryzacji ksyloli w obecności wodoru albo gazów zawierających wodór w podwyższonych temperaturach i pod ciśnieniem w obecności katalizatorów, zawierających tlenki i (lub) siarczki 6 podgrupy układu okresowego na nośniku, znamieny tym, że jako nośniki katalizatora stosuje się syntetycznie otrzymane krzemiany glinowe.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że krzemian glinowy służący jako nośnik wytwarza się przez dokładne zmieszanie oddzielnie strąconych i przemitych, jeszcze wilgotnych składowych nośnika tlenku ewentualnie wodorotlenku glinowego i kwasu krzemowego i przez następne wysuszenie mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że stosuje się katalizatory, które zawierają zarówno tlenek molibdenu jak też wolframu ewentualnie siarczek molibdenu jak też wolframu.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy