

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109594

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.77 (P. 203278)

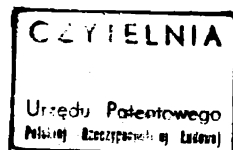
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

C07C 15/08



Twórca wynalazku: Jadwiga Parasiewicz-Kaczmarek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Jagielloński,
Kraków (Polska)

Sposób izomeryzacji ksilenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji ksilenów z zastosowaniem w szczególności katalizatorów mordenitowych pochodzenia polskiego lub radzieckiego.

Obecnie zapotrzebowanie na p-ksylen jest duże i stale wzrasta ze względu na wzrost produkcji włókien sztucznych, dla których jest on ważnym surowcem.

Mieszanina izomerów ksylenu znajduje się we frakcji aromatycznych węglowodorów typu C₈. Wyosabnianie p-ksylenu znane na przykład z opisów patentowych polskich nr 69594 i 77965 prowadzi się metodą kombinowaną destylacyjno-krystalizacyjną lub nowszą wykorzystującą sorpcyjne własności zeolitów.

p-Ksylen otrzymuje się przede wszystkim na drodze katalitycznej reakcji izomeryzacji poszczególnych składników frakcji ksylenu lub mieszaniny ubogiej w p-ksylen a pozostałej po jego oddzieleniu.

W zasadzie problem ten rozwiązuje się poprzez stosowanie „kwasowych” katalizatorów, a w szczególności glinokrzemianów amorficznych zawierających tlenki metali ciężkich, ziem odbarwiających traktowanych kwasem fluorowodorowym, platynowego glinokrzemianu i innych.

Najczęściej stosowane są amorficzne glinokrzemiany. Zasadniczą niedogodnością ich stosowania jest dość wysoka temperatura przemian katalitycznych, bo około 450°–500°C.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 97858 sposób izomeryzacji węglowodorów aromatycznych o 8 atomach węgla, polega na tym, że w aparaturze przeznaczonej do izomeryzacji kontaktuje się mieszaninę węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej z katalizatorem zeolitowym typu ZSM-5, ZSM-12 lub ZSM-21 w temperaturze 250–550°C pod ciśnieniem 10.5–21 kG/cm², przy wagowej przestrzennej szybkości przepływu w przeliczeniu na katalizator wynoszącej około 1–2000 na godzinę. Katalizator zeolitowy łączy się z metalem lub związkiem metalu z VIII grupy układu okresowego pierwiastków.

Wiadomym jest, że mordenity różnią się swymi własnościami w zależności od pochodzenia (naturalne, syntetyczne), metod otrzymywania (na przykład „szerokoporowaty”, „wąskoporowaty” ilości domieszek i składu fazy krystalicznej a nawet i szarży produkcji) oraz metod modyfikacji.

Stwierdzono, że nie tylko wymienione w polskim opisie patentowym nr 97858 katalizatory izomeryzują ksyleny. Reagują również inne katalizatory na przykład pochodzenia polskiego i/lub radzieckiego z tym, że te ostatnie bez dodatkowych aktywnych komponentów kosztownych metali VIII grupy układu okresowego pierwiastków.

Wiadome jest również, że otrzymana w procesie krystalizacji sodowa forma mordenitu, poddawana następnie obróbce roztworem kwasu prowadzi do otrzymania katalizatorów o dużej termostabilności i kwasoodporności obok wysokiej aktywności katalitycznej.

Forma wodorowa mordenitu jest najaktywniejsza -- taki katalizator nie wymaga wprowadzenia aktywnych komponentów kosztownych metali VIII grupy układu okresowego.

Formy mordenitu z jednowartościowymi kationami są całkowicie nieaktywne w reakcji izomeryzacji, formy z dwu lub trójwartościowymi kationami są mniej aktywne.

Próbki formy wodorowej mordenitu otrzymane przez termiczny rozkład formy amonowej mają mniejszą kwasoodporność od próbek wodorowej formy mordenitu otrzymanych działaniem kwasu patrz B. A. Baran, I. M. Belenkaja, M. M. Dubin, Izv. A. N. SSSR Chim. 8 1707 (1973).

Przy kwasowej obróbce sodowego mordenitu, oprócz procesu wymiany jonów sodowych na wodorowe, ma miejsce dealuminacja polegająca na usunięciu glinu ze szkieletu zeolitowego bez zniszczenia struktury krystalicznej. W zależności od sposobu obróbki można otrzymać mordenit w formie wodorowej o różnym stopniu dealuminacji. Ponieważ skład wyjściowej zwykle sodowej formy mordenitu zależy od metody otrzymywania, a nawet przy tej samej metodzie od szarzy produkcyjnej preparatu, dlatego dla jego obróbki należy każdorazowo opierać się na atestowanej analizie.

Celem wynalazku jest zastosowanie jako katalizatorów mordenitów pochodzenia polskiego lub radzieckiego otrzymanych na drodze kwasowej obróbki sodowej formy mordenitu dla przemian katalitycznych.

Stwierdzono, że otrzymuje się izomery ksylenu z wysoką ich wydajnością i selektywnością procesu przez prowadzenie reakcji w obecności katalizatorów mordenitowych pozbawionych spoiwa, (a prasowanych w znany sposób pod zwiększonym ciśnieniem w formie wodorowej lub w formie wodorowej i dealuminowanej korzystnie o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ około 20–23 i w temperaturze 200–250°C. Budowie takiej odpowiadają mordenity pochodzenia polskiego i radzieckiego.

Stosując sposób według wynalazku uzyskuje się nie tylko zmniejszenie kosztów inwestycyjnych poprzez obniżenie temperatury procesu lecz osiąga się również poważne oszczędności energii i unika wprowadzenia kosztownych komponentów pierwiastków VIII grupy układu okresowego.

P r z y k ł a d I. Proces prowadzi się w reaktorze przepływowym, w którym znajduje się 100 ml katalizatora mordenitu o stopniu zamiany jonów Na^+ na H^+ = 80%, niedealuminowanego, czyli o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ około 10. Do reaktora wprowadza się m-ksylen w ilości 408 do 2210 g m-ksylenu na godzinę. Proces prowadzi się w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskuje się przemianę (konwersję) 5 do 21% wagowych, wydajność (p- + o-ksylenów) 4 do 19% wagowych i selektywność (p- + o-ksylenów) 88–93% wagowych.

P r z y k ł a d II. Proces prowadzi się w reaktorze przepływowym, w którym znajduje się 100 ml katalizatora mordenitu o stopniu zamiany jonów Na^+ na H^+ = 80%, niedealuminowanego czyli o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ około 10. Do reaktora wprowadza się m-ksylen w ilości 408–2278 g m-ksylenu na godzinę. Proces prowadzi się w temperaturze 300°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskuje się przemianę (konwersję) 28 do 47% wagowych, wydajność (p- + o-ksylenów) 22 do 38% wagowych, i selektywność (p- + o-ksylenów) 79 do 82% wagowych.

P r z y k ł a d III. Proces prowadzi się w reaktorze przepływowym, w którym znajduje się 100 ml katalizatora mordenitu o stopniu zamiany jonów Na^+ na H^+ = 100% dealuminowanego tak, że stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 20. Do reaktora wprowadza się m-ksylen w ilości 440–1740 g m-ksylenu na godzinę. Proces prowadzi się w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskuje się przemianę (konwersję) 52 do 61% wagowych, wydajność (p- + o-ksylenów) (29 do 36% wagowych i selektywność (p- + o-ksylenów) 82–87% wagowych.

P r z y k ł a d IV. Proces prowadzi się w reaktorze przepływowym, w którym znajduje się 100 ml katalizatora mordenitu o stopniu zamiany jonów Na^+ na H^+ = 100% dealuminowanego tak, że stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ = 23. Do reaktora wprowadza się m-ksylen w ilości 323 do 2551 g m-ksylenu na godzinę. Proces prowadzi się w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskuje się przemianę (konwersję) 52 do 40% wagowych, wydajność (p- + o-ksylenów) 33 do 35% wagowych selektywność (p- + o-ksylenów) 66 do 88% wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób izomeryzacji ksylenów polegający na kontaktowaniu mieszaniny węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej z katalizatorem zeolitowym, z n a m i e n n y t y m, że proces izomeryzacji prowadzi się w obecności katalizatorów mordenitowych pozbawionych spoiwa w formie wodorowej lub w formie wodorowej i dealuminowanej o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ około 10, korzystnie o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ około 20–23 i w temperaturze 200–250°C.