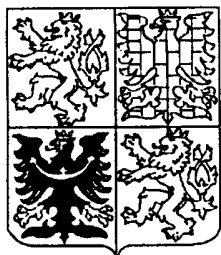


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 2560-92

(13) A3

(51) C 07 B 37/02

(22) 20.08.92

(32) 21.08.91

(31) 91/91870128

(33) EP

(40) 17.03.93

(71) Monsanto Europe S.A., Brusel, BE;

(72) Notte Patrick Pierre Bernard, Wavre, BE;
Poncelet Georges Marie Joseph Luc, Brusel, BE;
Remy Marc Joseph Henri, Louvain-la-Neuve, BE;
Lardinois Pierre Fernand Marcel Ghislain, Lobbes, BE;
Van Hoecke Marina Jeanne Madeleine, Brusel, BE;

(54) **Způsob selektivní alkylace polycyklických
aromatických sloučenin**

(57) Je popsán katalytický postup pro selektivní alkylaci polycyklické aromatické sloučeniny zahrnující reakci polycyklické aromatické sloučeniny s alkylačním činidlem v přítomnosti katalyzátoru, čímž se dosáhne žádané alkylem substituované polycyklické aromatické sloučeniny se zlepšenou selektivitou a zlepšeným výtěžkem. Postup je vhodný zvláště pro selektivní dialkylaci polycyklických aromatických sloučenin v para- resp. v meta- pozicích. Katalyzátorem je protonovaná forma mordenitu, která má atomový poměr Si/Al nejméně 5 : 1 a obsahující další sloučeniny kovů v molárním poměru kov(ve sloučenině kovu)/hliník nejméně 0,10 a vykazující sorpci bifenyly nejméně 0,05 g bifenyly na 1 g katalyzátoru.

2560-92
č.j. 053180
DOSTA
21. IX. 92
ÚŘAD
PRO VYVÁLEZY
A OBJEVY
PŘÍL.

Způsob selektivní alkylace

~~Katalytický postup pro selektivní alkylace~~

polycyklických aromatických sloučenin

Oblast techniky

Vynález se týká katalytického postupu pro selektivní alkylation polycyklických aromatických sloučenin. Zvláště se vynález vztahuje na katalytický postup pro alkylation aromatických sloučenin, jenž poskytuje zlepšenou konverzi a zvýšenou alkylationí selektivitu vzhledem k para-pozicím a jenž využívá jako katalyzátoru protonovaného mordenitu, který obsahuje další kovy a jejich sloučeniny. Tento vynález se také vztahuje na použití zmíněných katalyzátorů pro selektivní alkylation polycyklických aromatických sloučenin.

Dosavadní stav techniky

Alkylované polycyklické aromatické sloučeniny mají velký význam v chemickém průmyslu. Jsou používány při různých aplikacích, například jako rozpouštědla pro chromogeny při výrobě bezkarbonového kopírovacího papíru a jako intermediáty, které mohou být oxidovány na suroviny pro výrobu polymerů, jako jsou polymery pro tekuté krystaly a vysokoučinné polyestery. U poslední aplikace se v průmyslu používají velká množství alkylovaných, a zvláště dialkylovaných, polycyklických aromatických sloučenin. Nejpoužívanější jsou dialkylované sloučeniny, u nichž jsou alkylové skupiny umístě-

ny v para-pozicích, poněvadž z nich odvozené zmíněné suroviny jsou vhodné pro výrobu lineárních polymerů.

Para-pozicí (pozicemi) jsou na tomto místě míněny pozice číslo 4 monocyklických aromatických sloučenin a ekvivalentní pozice, to jest pozice na koncích nekondenzované polycyklické aromatické sloučeniny a beta-pozice kondenzovaného cyklického systému, takové, aby poskytovaly produkt s nejmenším kritickým průměrem. Beta-pozicemi jsou na tomto místě míněny pozice číslo 2, 3, 6, a 7 u naftalenu, bifenyly, fluorenu, anthracenu, nebo ekvivalentní pozice u jiných kondenzovaných cyklických systémů. Podobně je na tomto místě odkázáno na para- nebo lineárně alkylované izomery nebo sloučeniny. Ortho- a meta-pozicí se zde míní pozice číslo 2 a 3 v monocyklických aromatických sloučeninách, ekvivalentní pozice v nekondenzovaných polycyklických aromatických sloučeninách a ekvivalentní pozice, to znamená pozice 1, 4, 5, a 8, u naftalenu, bifenyly, fluorenu, anthracenu a ekvivalentní pozice u dalších kondenzovaných cyklických systémů. Podobně je zde odkázáno na ortho-, meta- a lomené izomery, to jest ty aromatické sloučeniny, u nichž přinejmenším jedna alkylová skupina je připojena v ortho, meta- nebo ekvivalentní pozici aromatického kruhu. Posledně uvedené molekuly mají větší kritický průměr ve srovnání s para- nebo lineárně alkylovanými izomery.

Aby se vyhovělo požadavkům průmyslu po dialkylovaných polycyklických sloučeninách, bylo vyvinuto mnoho výrobních způsobů, počínaje alkylačními procesy používajícími homogenní katalyzátory Friedel-Craftsova typu, jako je chlorid hlinitý, a konče alkylačními procesy používajícími nehomogenní katalyzátory, jako jsou katalyzátory zeolitového typu.

Kvůli různým nevýhodám spojeným s použitím systémů s homogenními katalyzátory pro alkylaci aromatických sloučenin, jako je např. problém spojený obvykle se separací produktů z reakční směsi, znečišťující charakter vedlejších produktů a reziduí vzniklých z katalyzátorů, ztratily postupy používající katalyzátory Friedel-Craftsova typu v nejnovější době svou důležitost ve prospěch postupů využívajících heterogenní katalyzátory. Jejich separace z reakční směsi je velmi snadná a v podstatě nejsou tvořeny žádné vedlejší produkty a rezidua odvozená od katalyzátorů. Dále, nezregovaná činidla, stejně jako částečně alkylované produkty a izomery v nežádoucích pozicích, mohou být lehce během postupu recyklovány a přeměněny v žádoucí reakční produkty. Hlavním nedostatkem alkylačních procesů využívajících heterogenní katalyzátory jsou však obecně průměrná selektivita a mírná rychlost konverze: monoalkylace monocyklických aromatických sloučenin probíhá obecně uspokojivě, dialkylace těchto sloučenin

často vykazuje sníženou rychlost přeměny i sníženou selektivitu. Alkylace a zvláště dialkylace polycyklických aromatických derivátů, ať už obsahujících kondenzované cyklické systémy nebo nekondenzované cyklické systémy, probíhá obecně s nízkou selektivitou a průměrnou až nízkou rychlostí konverze.

Rozdíl v účinnosti katalytické alkylace mezi monocyklickými a polycyklickými aromatickými sloučeninami může být vysvětlen významným rozdílem v molekulových rozměrech, jež existují mezi monocyklickými a polycyklickými aromatickými sloučeninami, a faktem, že alkylační reakce nastává přinejmenším ve značné míře uvnitř pórů katalyzátoru. Proto nemohou být reakční podmínky, výsledky a také katalyzátory vhodné pro alkylationi monocyklických aromatických sloučenin jednoduše převedeny na alkylationi polycyklických aromatických sloučenin.

Aby se zlepšila konverze a selektivita alkylace aromatických sloučenin, zvláště pak z hlediska výroby dialkylovaných polycyklických aromatických sloučenin s alkylovými skupinami v para-poloze, byly vyvinuty různé heterogenní katalyzátory. Třída slibných heterogenních katalyzátorů, jež byla identifikována, zahrnuje katalyzátory zeolitového typu. Dále, aby se odstranila jedovatost katalyzátorů a slabá účinnost mnoha zeolitových katalyzátorů, byly vyvinuty různé typy ze-

olitových katalyzátorů, jejichž acidita byla redukována zavedením sloučenin kovů, jako jsou kationty kovů a oxidy kovů.

Několik patentů u Mobil Oil, mezi jinými EP-0.053.423, EP-0.039.536 a US-4.276.437, popisuje alkylaci a transalkylaci monocyklických aromatických derivátů pro výrobu směsi dialkylovaných benzenových derivátů, v níž je 1,4-dialkylový izomer benzenu v nadbytku vůči své normální termodynamické rovnovážné koncentraci. U těchto procesů je katalyzátorem obvykle krystalický zeolitový katalyzátor z rodiny pentasilových zeolitů ZSM, jež obsahují silikagel a oxid hlinitý v poměru přinejmenším 12, constraint index se pohybuje přibližně v rozmezí 1 až 12, a jejichž acidita je snad modifikována kationty nebo oxidy kovů.

Constraint index je stanoven kontinuálním proháněním směsi, jež je složena z váhově stejného množství množství n-hexanu a 3-methylpentanu, přes vzorek zeolitu za atmosférického tlaku a standardních podmínek, a zjišťováním zbývajícího množství těchto dvou uhlovodíků konvenčními postupy.

Constraint index(C.I.) je vypočítán následovně:
$$C.I. = \log(\text{podíl zbylého n-hexanu}) / (\text{podíl zbylého 3-methylpentanu}).$$

EP-A-0,202752 popisuje postup alkylace polycyklických aromatických uhlovodíkových sloučenin, jenž

používá zeolitu se středními nebo velkými póry, který je přednostně přinejmenším částečně v protonované formě a může obsahovat sloučeniny hořčiku. Alkylace naftalenu a bifenyly provedené za použití katalyzátorů zeolitu ZSM-5/ZSM-11 a zeolitu ZSM-5/ZSM-11, jenž obsahoval sloučeniny hořčiku a fosforu, vykazovaly selektivitu vůči pozicím 2 a 6 u naftalenu, a pozici 4, případně 4 a 4', u bifenyly. Celkový výtěžek požadovaného reakčního produktu (výtěžek rovná se konverze krát selektivita, obojí vyjádřeno v molárních procentech) je však nízký.

US 4,444,989 popisuje katalytický proces přípravy para-xylenu z toluenu a methylačního činidla využívajícího jakožto katalyzátor mikroporézní krystalický oxid křemičitý, který může dále obsahovat jako promotor oxid arsenitý, oxid hořečnatý, oxid antimonitý, oxid boritý nebo amorfní oxid křemičitý. Získané výsledky ukazují velmi dobrou selektivitu pro tvorbu para-xylenu, avšak nízkou rychlost konverze toluenu. US 4,670,617 popisuje využití molekulového síta z krystalického oxidu křemičitého, neobsahujícího žádné atomy Al a obsahujícího atomy Zn v krystalové mřížce, jakožto katalyzátory při propylaci toluenu. Získaná para-selektivita je mírná až vysoká, avšak procentuální konverze je většinou nízká až průměrná.

JP 56-133,224 popisuje výrobu dialkylbenzenů al-

kylací monoalkylbenzenů, jež využívá jako katalyzátoru buď kyselinou extrahovanou kyselou formou mordenitu, který může být ještě modifikován výměnou části vodíkových kationtů za kationty nealkalických kovů, nebo mordenit napuštěný oxidy nealkalických kovů, jenž je v kyselé formě po extrakci kyselinou. Vzorová izopropylace probíhá s dobrou para-selektivitou, avšak též s nízkou konverzí.

JP 58-159,427 popisuje postup výroby dialkylbenzenů alkyací benzenu nebo alkylbenzenů v přítomnosti protonované formy mordenitu, jehož kyselost je pozměněná reakcí s hydroxidem sodným tak, aby Hammetova funkce kyselosti (Ho) byla menší než minus 8.2, Postup umožňuje výrobu para-dialkylovaných sloučenin benzenu s dobrou selektivitou, avšak slabou až průměrnou konverzí.

JP 56-156,222 popisuje metodu přípravy výrobních směsí monoalkylovaných sloučenin bifenyly, které jsou upraveny na meta- a para-izomery alkyací bifenyly v přítomnosti oxidu křemičitého a hlinitého nebo zeolitového katalyzátoru. Selektivita meta- a para-alkylace je průměrná.

Přihláška EP-91870050.1 popisuje použití protonované formy dealuminovaného mordenitu s malými póry, jenž má poměr atomů Si/Al nejméně 10:1, jako katalyzátoru pro selektivní alkyací derivátů aromatických

uhlovodíků se zlepšeným řízením selektivity vůči para-dialkylovaným izomerům a se zvýšenou konverzí. Požadované katalytické aktivity je dosaženo zejména, když je dealuminiace provedena s protonovanou nebo amoniovou formou mordenitu postupně kombinovanou hydrotermální a kyselou úpravou.

Přestože existují procesy alkylace aromatických sloučenin, průmysl dosud postrádá postup, který by umožňoval produkovat alkylované polycyklické aromatické sloučeniny, zvláště para-dialkylované polycyklické aromatické sloučeniny s vysokým stupněm selektivity a velkým výtěžkem.

Cílem vynálezu je poskytnutí postupu pro katalytickou alkylaci polycyklických aromatických sloučenin dávající lepší konverzi a zvýšenou selektivitu pro alkylaci v para-polohách.

Dalším cílem vynálezu je použití jistých mordenitů jako katalyzátorů v procesu alkylace polycyklických aromatických sloučenin, jenž by ústil ve zlepšenou konverzi a zlepšenou selektivitu vůči para-polohám.

Bylo zjištěno, že určité mordenity obsahující další kovy jsou vhodnými katalyzátory pro selektivní alkylaci polycyklických aromatických sloučenin s vysokými výtěžky. Toto pozorování tvoří základ tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu

Z jednoho hlediska se tento vynález vztahuje k procesu selektivní alkylace polycyklických aromatických sloučenin reakcí polycyklických aromatických sloučenin s alkylačním činidlem v přítomnosti mordenitového katalyzátoru. Základním katalyzátorem dle tohoto vynálezu je protonovaná forma mordenitu, která má atomový poměr Si/Al nejméně 5:1 a obsahuje další sloučeniny kovů v molárním poměru kov(v sloučenině kovu)/Al= nejméně 0.10 a u níž, jestliže obsahuje tyto kovové sloučeniny, je sorpce bifenyly nejméně 0.05 g bifenyly na 1 g suché váhy katalyzátoru.

Příklady provedení vynálezu

Přednostně se tento vynález vztahuje na proces selektivní para-dialkylace polycyklické aromatické sloučeniny reakcí polycyklické aromatické sloučeniny s alkylačním činidlem v přítomnosti uvedeného mordenitového katalyzátoru.

"Hliníkem (aluminím)" v uvedeném atomovém poměru Si/Al a v uvedeném poměru kov/Al se na tomto místě myslí všechn hliník přítomný v mordenitu nepočítaje v to hliník dodaný do mordenitu kationtovou výměnou a/nebo impregnací.

"Dalšími sloučeninami kovů" a "sloučeninami kovů" jsou zde míněny kovové prvky nepočítaje v to výše

zminěný "hliník", jež mohou být přítomny v jakékoli formě nebo v jakékoli kombinaci forem. Takové formy zahrnují kovové kationty, kov v elementárním stavu a kov ve formě oxidu, sulfátu a jakékoli další sloučeniny, jež obsahuje kov. Termíny "další sloučeniny kovů" a "sloučeniny kovů" také zahrnují jakoukoli směs jakýchkoli sloučenin dvou nebo více kovů. Oba termíny jsou zde užity zaměnitelně.

Hladiny křemíku a hliníku stejně jako hladiny všech ostatních kovů přítomných ve sloučeninách zde naznačeného katalyzátoru byly stanoveny známými technikami, v tomto případě induktivně spojenou plazmatickou emisní spektroskopií (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy) s využitím zařízení firmy Philips PV 8490 s argonovou plazmou, jež pracuje při teplotě 6000 - 11000 K.

Mordenit je hlinitokřemičitan, který má obecně atomový poměr Si/Al kolem 5 : 1. Jeho struktura i vlastnosti jsou dobře známy a popsány, např. v knize Zeolite Molecular Sieves D.W.Breckem (J.Wiley, 1974). Krystalická struktura se skládá z řady čtyřstěnnů tvořených molekulami SiO₄ a AlO₄. Jejich uspořádání vede ke dvěma typům kanálů: jeden definovaný osmičlennými kruhy s volnými otvory (aperturami) 2.9 x 5.7 Ångstromů a druhý definovaný dvanáctičlennými kruhy s volnými otvory 6.7 x 7 Ångstromů podél osy c. Exis-

tuji dva typy mordenitů, které mohou být rozlišeny podle svých adsorpčních vlastností: velkoporézní mordenity, které adsorbují molekuly jako je benzen s kinetickým poloměrem kolem 6.6 Ångstromů, a maloporézní mordenity, které adsorbují pouze menší molekuly s kinetickým poloměrem kolem 4.4 Ångstromů. Difúzní omezení existující v maloporézních mordenitech může být způsobeno přítomností amorfního materiálu v kanálkovém systému, povahou kationtů a/nebo přítomností krystalu vykazujícího vady ve směru osy c mordenitu.

Hlinitokřemičitanový mordenit může dále obsahovat malé množství dalších prvků, které mohou tvořit část krystalové mřížky, jako např. malé množství železa nebo germania.

Velkoporézní mordenity se obvykle vyskytují jako sférolity, zatímco maloporézní mordenity se vyskytují pouze jako tyčinky.

Charakteristiky maloporézních mordenitů jsou popsány např. F.Raatzem a kol. v J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1, 79, 2299-2309 (1983), P.C. van Geemem a kol. v J.Phys.Chem. 92, 1585-1589 (1988) a D.W.Breckem v Zeolite Molecular Sieves na stranách 122 až 125 (J.Wiley, 1974).

Z dalšího hlediska se tento vynález vztahuje k využití zmíněného mordenitu jako katalyzátoru v procesu selektivní alkylace, zvláště selektivní

para-dialkylace polycyklické aromatické sloučeniny, v procesu zahrnujícím reakci polycyklické aromatické sloučeniny s alkylačním činidlem v přítomnosti zmíněného mordenitového katalyzátoru.

V dále předkládaném provedení je zmíněný mordenitový katalyzátor připraven z nedealuminovaného velkoporézního mordenitu.

V dalším předkládaném provedení je zmíněný mordenitový katalyzátor připraven z dealuminovaného velkoporézního materiálu.

V ještě jiném navrženém provedení je zmíněný mordenitový katalyzátor ještě připraven z dealuminovaného maloporézního mordenitu.

Vhodné polycyklické aromatické sloučeniny pro použití podle tohoto vynálezu odpovídají vzorci (I): $Ar^1(-X-Ar^2)_n-Ar^3$, kde Ar^1 může představovat nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu nebo nesubstituovanou nebo substituovanou kondenzovanou nebo nekondenzovanou polycyklickou aromatickou uhlovodíkovou skupinu, Ar^2 může představovat nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu, Ar^3 může představovat atom vodíku nebo nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu, X může chybět nebo může představovat atom kyslíku, atom síry, karbonylovou skupinu, sulfonylovou skupinu nebo alkylenovou skupinu $C_1 - C_4$, n může být nula, jedna nebo dva s podmínkou,

že když $n=0$ a Ar^1 je fenylová skupina, pak Ar^3 není vodík.

Fenylové skupiny v Ar^1 , Ar^2 a Ar^3 a kondenzovaná nebo nekondenzovaná polycyklická aromatická uhlovodíková skupina v Ar^1 mohou být substituované, nezávisle na sobě, jedním nebo více substituenty, a to buď halogenem, hydroxyskupinou, alkoxyskupinou $C_1 - C_6$, alkoxykarbonylovou skupinou $C_1 - C_4$ nebo alkylovou skupinou $C_1 - C_{20}$, která sama může být substituovaná halogenem, hydroxy-, $C_1 - C_4$ alkoxy-, karboxy- nebo $C_1 - C_4$ alkoxykarbonylovým radikálem: za předpokladu, že jestliže Ar^1 a/nebo Ar^3 představují fenylovou skupinu nebo jestliže Ar^1 představuje nekondenzovaný polycyklický aromatický uhlovodík, pak nejméně jedna para-pozice je nesubstituovaná a jestliže Ar^1 představuje kondenzovanou polycyklickou aromatickou uhlovodíkovou skupinu, pak nejméně jedna beta-pozice je nesubstituovaná.

Vhodná podtřída polycyklických aromatických sloučenin dle vzorce I zahrnuje sloučeniny, u nichž:

Ar^1 představuje nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu nebo nesubstituovanou nebo substituovanou 1,1'-bifenylovou skupinu, para-terfenylovou skupinu, naftylovou skupinu, fluorenylovou skupinu nebo anthracenylovou skupinu,

Ar^2 představuje nesubstituovanou nebo substituovanou

fenylovou skupinu,

Ar^3 představuje atom vodíku nebo nesubstituovanou fenylovou skupinu,

X může chybět nebo představovat atom kyslíku, atom síry, karbonylovou skupinu, sulfonylovou skupinu nebo alkylenovou skupinu $C_1 - C_4$,

n může být 0, 1 nebo 2, za předpokladu, že když n je nula a Ar^1 je fenylová skupina, pak Ar^3 není vodík.

Vhodnější podtřída polycyklických aromatických sloučenin zahrnuje sloučeniny o vzorci I, u nichž: Ar^1 , Ar^2 a Ar^3 představují nesubstituovanou fenylovou skupinu nebo fenylové skupiny, které mohou být volitelně substituovány, nezávisle na sobě, jednou alkylovou skupinou $C_1 - C_{20}$, přičemž nejméně jedna para-pozice Ar^1 nebo Ar^3 zůstává nesubstituována, X může chybět nebo může představovat atom kyslíku, atom síry nebo alkylenovou skupinu $C_1 - C_4$, n může být 0, 1 nebo 2.

Další vhodná podtřída polycyklických aromatických derivátů obsahuje sloučeniny dle vzorce I, u nichž: Ar^1 představuje naftylovou, fluorenylovou nebo anthracenylovou skupinu, Ar^2 je fenylová skupina, Ar^3 představuje vodík, X chybí a n je rovno 0 nebo 1.

Zvláště vhodné deriváty dle vzorce I jsou bife-

nyl, p-terfenyl, naftalen, difenylether,
1,4-difenoxybenzen, mono-(C₁ - C₁₂)-alkylbifenyl,
mono-(C₁ - C₁₂)-alkylnaftalen.

Nejvhodnější deriváty vzorce I jsou bifenyl,
p-terfenyl, naftalen, difenylether
a 1,4-difenoxybenzen.

Alkylační činidla vhodná pro použití dle tohoto
vynálezu zahrnují alkeny C₂ - C₂₀, polyolefiny C₂
- C₂₀, cykloalkeny C₄ - C₇, alkanoly C₁ - C₂₀, alkyl-
halogenidy C₁ - C₂₀ a alkylované monocyklické a poly-
cyklické aromatické uhlovodíkové sloučeniny C₁ - C₂₀.
Typická alkylační činidla jsou alkeny C₂ - C₁₂, alka-
noly C₁ - C₁₂, alkylhalogenidy C₁ - C₁₂ a alkylované
aromatické uhlovodíky C₁ - C₁₂, jako např. ethylen,
propylen, 1-buten, 2-buten, isobuten, 1-penten,
2-penten, 1-hexen, 2-hexen, 1-okten, 1-decen,
1-dodecen, methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol,
1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol,
2-methyl-2-propanol, 1-pentanol, 1-hexanol,
1-oktanol, 1-dekanol, 1-dodekanol a alkylchloridy C₁
- C₁₂, alkylbromidy C₁ - C₁₂ a alkyljodidy C₁ - C₁₂,
jako např. methylchlorid, methylbromid, methyljodid,
ethylchlorid, 1-chlorpropan, 2-chlorpropan,
2-brompropan, 1-butylchlorid, 2-pentylchlorid,
2-pentylbromid, 1-hexylchlorid, 2-hexylchlorid,
2-hexylbromid, 1-oktylchlorid, 1-decylchlorid,

1-dodecylchlorid, mono- a diizopropylbenzeny, a mono- a diizopropylnaftaleny.

Vhodná alkylační činidla jsou alkeny $C_3 - C_4$, alkylhalogenidy $C_1 - C_4$ a alkanolové deriváty $C_1 - C_4$.

Nejvhodnější alkylační činidla jsou propen, 1-propanol, 2-propanol a izopropylchlorid.

Katalyzátory podle vynálezu mohou být připraveny zavedením požadovaných sloučenin kovů do mordenitu, přednostně do protonované nebo amoniové formy, jednou nebo více dobře známými technikami, přednostně však kationtovou výměnou, impregnací nebo jejich kombinací s využitím postupu, jenž zajišťuje, že žádaný katalyzátor obsahující sloučeniny kovů je částečně přítomen v protonované formě.

V jednom provedení vynálezu je katalyzátor připraven z velkoporézního mordenitu. Velkoporézní mordenit může být přírodního původu nebo syntetický, jehož výroba je dobře známá. Když není mordenit v amoniové nebo protonované formě, může být do ní nejdříve přeměněn iontovou výměnou se zředěnou kyselinou nebo amoniovou solí. Protonová forma může být získána z mordenitů v amoniové formě pražením. Tyto zákroky jsou prováděny dobře známými konvenčními technikami. Syntetické protonované velkoporézní mordenity jsou komerčně dostupné, např. jako HSZ-640 firmy Tosoh (Japonsko). Analýza těchto mordenitů vykazuje charakteristický atomo-

vý poměr Si/Al přibližně 9,8 : 1, celkový objem pórů je asi 0,26 ml/g, index symetrie je asi 1,45 a poměr (meso- + makroporosita)/celková porozita je přibližně 0,3.

Velkoporézni mordenit, přednostně v protonované nebo amoniové formě, může být přeměněn v mordenit obsahující sloučeniny kovů podle tohoto vynálezu konvenčními metodami, jako např. těmi, jež budou popsány dále.

V dalším navrženém provedení je katalyzátor podle tohoto vynálezu připraven z přirozeného nebo syntetického maloporézniho mordenitového zeolitu obsahujícího jakožto kationty alkalický kov, kov alkalických zemin nebo amoniové ionty. Syntetické maloporézni mordenity se dají připravit dobře známými technikami. Výchozí maloporézni mordenit je přednostně mordenit obsahující sodík, jehož příprava je např. popsána ve francouzském patentovém spise 1411753. Takové maloporézni mordenity jsou komerčně dostupné, např. ZM-060 mordenit od firmy La Grande Paroisse (Francie), a mají podrobně definované krystalografické vlastnosti. Tento syntetický mordenit má krystalickou strukturu, jak bylo stanoveno konvenční elektronovou difrakcí, kterážto struktura obsahuje většinu domén se symetrií Cmcm a kde v podstatné míře chybí domény se symetrií Cmmm. Termínem "která obsahuje většinu" je míněno, že krystalická

struktura se skládá obvykle z více než 90%, přednostně z více než 95% a nejlépe z více než 99% z domén se symetrií Cmc_m. Termínem "v podstatné míře chybí" je míněno, že v mordenitu nejsou žádné domény se symetrií Cmmm detekovatelné elektronovou difrakcí. To znamená, že obsah možných domén se symetrií Cmmm v mordenitu je menší než 0.5%, nejlépe však menší než 0,01%. Tento výchozí sodný mordenit má index symetrie 0,7 a je přítomen převážně ve formě agregátů složených z tyčinek. Tyčinky mají průměrnou délku přibližně 50000 Ångstromů a hexagonální průřez o průměrné šířce asi 10000 Ångstromů a průměrné výšce asi 3000 Ångstromů. Obvykle tvoří tyto tyčinky agregáty s rozměry v rozsahu od asi 1 do 1000 mikronů, typický rozsah je přibližně od 1 do 100 mikronů. Rozměry agregátů byly zjištěny pomocí laserového analyzátoru částic Sympatec po dispergování mordenitu ve vodě za použití ultrazvukové lázně. Elektronová difrakční spektra byla získána na zařízení Siemens D-500 a s použitím K alfa 1 záření mědi jakožto zdroje. Jednotková buňka tohoto mordenitu má následující elementární vzorec: Na₇Al₇Si₄₀O₉₄ · 24 H₂O. Atomový poměr Si/Al je mezi 4,5 a 6,5, obvykle blízko 6. Hladina sodíku v suchém mordenitu je mezi 4 a 6,5 hmotnostními procenty, obvykle kolem 5,3 hmotnostních procent.

Výchozí maloporezní mordenit popsany výše nead-

sorbuje bifenylyl ve významném množství. Typická sorpční kapacita tohoto mordenitu je pro bifenylyl přibližně 0,01 až 0,02 g na 1 g mordenitu, počítáno na suchý mordenit.

Sorpce bifenylylu je měřena vystavením mordenitu proudem hélia, obsahujícím 1600 Pa bifenylylu při 200 °C až do stavu saturace mordenitu, což je vyhodnoceno metodou plamenové ionizace, kdy se měří ionizace bifenylylu směrem po proudě hélia sorpční nádobou.

V navrženém provedení dle tohoto vynálezu je maloporézním mordenitem protonovaná forma dealuminiovaného maloporézního mordenitu obsahujícího sloučeniny kovů, která je připravena ze zmíněného přirozeného nebo syntetického maloporézního mordenitu dealuminiací, následovanou zavedením sloučenin kovů.

Dealuminiace zeolitu je proces vedoucí k zeolitu s vyšším atomovým poměrem Si/Al. Bývá obecně proveden izomorfní záměnou atomů hliníku přítomných v krystalické mřížce za např. atomy křemíku nebo extrakcí atomů hliníku bez náhrady v krystalovém systému. Izomorfní záměna může být provedena např. vystavením mordenitu výparům SiCl₄ při vysoké teplotě. Dle extrakční techniky může být hliník extrahován z krystalové mřížky katalyzátoru působením minerální nebo organické kyseliny nebo působením komplexačního činidla. Extrakce je provedena obvykle na sodném nebo amoniovém mordeni-

tu. Hydrotermální úprava následovaná vymýváním kyselinou je dalším procesem dealuminiace mordenitů, který se obvykle provádí na protonovaných nebo amoniových mordenitech. Ještě jiný způsob extrakce atomů hlíníku z mordenitové mřížky je provedení termální úpravy a následně louhování kyselinou (přednostně u protonovaného a amoniového mordenitu).

Obecně se dealuminiace provádí vystavením výchozího zeolitu jednou nebo vícekrát úpravě dle jedné ze zmíněných dealuminačních technik nebo kombinací zá-
kroků dle zmíněných technik.

Maloporezní mordenitový katalyzátor obsahující sloučeniny kovů dle tohoto vynálezu je přednostně připravován dealuminiací jednou nebo více kombinovanými hydrotermálními a kyselinovými úpravami provedenými na amoniové nebo protonované formě mordenitu, potom následuje jeden nebo více kroků pro zavedení sloučenin kovů.

Přednostně se takový katalyzátor připravuje z maloporezního sodného mordenitu postupem, který se skládá z následujících kroků v tomto pořadí:

- (a) - výměna sodných iontů za amoniové ionty nebo protony,
- (b) - termální úprava v přítomnosti páry (v dalším uváděno zaměnitelně jako "napařování" nebo "hydrotermální" úprava).

(c) - úprava vodným roztokem kyseliny,
(d) - zavedení jedné nebo více požadovaných sloučenin kovů jednou nebo více kationtovými výměnami nebo impregnacemi nebo jejich kombinací dle známých technik. Když jsou kovové látky zaváděny impregnací, po impregnačním kroku obvykle následuje žihání, jestliže však sloučeniny kovů byly zavedeny pouze kationtovou výměnou, žihání je možno vynechat.

Katalyzátor se typicky připravuje takto:

(a) - sodíkové ionty ve výchozím mordenitu jsou vyměněny za amoniové ionty úpravou mordenitu vodným roztokem ionizovatelné amoniové soli, nejlépe dusičnanu amonného nebo octanu (acetátu) amonného o molaritě obecně vyšší než 0,5 při teplotě obecně mezi přibližně 20 až 150 °C. Tato kationtová výměna může a nemusí být opakována v kombinaci s mezikrokem - promytí demineralizovanou vodou - nebo bez tohoto mezikroku. Extrakce sodíkových iontů může a nemusí být provedena promytím výchozího mordenitu zředěnou minerální nebo organickou kyselinou. Zbytkový obsah sodíku vypočítaný pro suchý mordenit by měl být pokud možno menší než 0,5 %, vhodněji menší než 0,1 %.

(b) - hydrotermální úprava se provádí zahříváním amoniového mordenitu nebo protonovaného mordenitu získaného krokem (a) po nejméně 10 minut při teplotě obecně mezi přibližně 300 °C a 900 °C v přítomnosti atmosféry

obsahující nejméně kolem 1 % páry (% označují hmotnostní %). Je vhodnější tuto úpravu provádět při teplotě mezi 400 °C a 800 °C po dobu nejméně 20 minut v atmosféře obsahující nejméně asi 5 % páry. Úprava může být provedena též takzvanou samonapařovací technikou, která spočívá v žihání mordenitu v uzavřené atmosféře, stejně jako jinou známou vhodnou technikou. Atmosféra obsahuje kromě páry konvenční plyn nebo směs plynů, jejichž složky nemají nežádoucí efekt na mordenit. Vhodné plyny a plynové směsi jsou např. dusík, helium, vzduch a složky vzduchu. Během hydrotermální úpravy jsou amoniové ionty rozloženy na takto získanou protonovanou (kyselou) formu mordenitu.

(c) - napařený mordenit z kroku (b) je potom předmětem další úpravy kyselinou, která zahrnuje uvedení mordenitu do styku s vodným roztokem kyseliny, přednostně s vodným roztokem minerální kyseliny. Tento krok je vhodné provádět mícháním mordenitu v roztoku silné minerální kyseliny o normalitě obecně mezi 0.1 N a 12 N po dobu nejméně 10 minut při teplotě přibližně mezi 20 °C a 150 °C a lépe mezi přibližně 80 °C a 150 °C. Před následujícím sušením prováděným obvykle přibližně mezi 80 °C a 150 °C může být mordenit jednou nebo vícekrát promyt vodným roztokem kyseliny a/nebo demineralizované vody. Je vhodné naposledy promývat demineralizovanou vodou.

Aby bylo dosaženo žádoucího stupně dealuminiace, může být termální úprava v přítomnosti páry následovaná úpravou kyselinou, opakována jednou nebo vícekrát. Úprava kyselinou také může a nemusí být opakována jednou nebo vícekrát, buď se stejnou kyselinou o stejné nebo o jiné molaritě nebo s jinou kyselinou. Po této poslední úpravě kyselinou a přednostně po promytí demineralizovanou vodou může a nemusí následovat termální úprava bez přidané páry provedená obvykle při teplotě přibližně mezi 400 °C a 700 °C dle konvenčních žihacích technik.

Výsledkem hydrotermálního kroku je, že atomy hliníku jsou vyloučeny z krystalového systému katalyzátoru a obecně uloženy do porézního systému. Během následující úpravy kyselinou je většina sloučenin hliníku rozpuštěna a odstraněna z katalyzátoru. Kombinovanými hydrotermálními a kyselinovými úpravami je množství odstraněných sloučenin hliníku obecně vyšší než 50 % z počátečního celkového obsahu hliníku, v typickém případě větší než 80 % a přednostně větší než 90 %. Rozsah odstranění sloučenin hliníku může být řízen dealuminačními podmínkami. Tyto požadované podmínky mohou být stanoveny kvalifikovanou osobou při rutinních pokusech. Tento dealuminační krok zvyšuje atomový poměr Si/Al z typické počáteční hodnoty, která se blíží 5 : 1, na atomový poměr Si/Al nejméně 10 : 1. Dealumi-

niované maloporézní mordenity pro použití podle tohoto vynálezu mají obecně atomový poměr Si/Al mezi 10 : 1 a 500 : 1, vhodněji mezi 30 : 1 a 200 : 1 a ještě lépe mezi 60 : 1 a 150 : 1. Je nutno rozumět, že atomový poměr Si/Al je celkový poměr založený na celkovém množství křemíku a hliníku v mordenitu (mřížkové plus mimomřížkové, nepočítaje v to hliník do mordenitu dodatečně zavedený) a že atomový poměr Si/Al krystalové matrice se může významně lišit a dosahovat vyšších hodnot.

Během dealuminačního procesu dle kombinovaných výše popsaných hydrotermálních a kyselinových úprav je porozita maloporézního mordenitového katalyzátoru významně modifikována. Po odstranění přibližně 20 % atomů hliníku z krystalového systému kombinací úprav parou a kyselinou je systém pórů neblokovan a větší molekuly, jako např. bifenyl, mohou být sorbovány v systému pórů katalyzátoru.

Odblokování systému pórů dovolující volnou difúzi molekul s kinetickým průměrem asi 6.6 Å, jako je bifenyl, je znamením modifikací, jež nastávají v systému pórů. Porézní systém maloporézních mordenitů se obecně sestává z mikroporézních (průměr přibližně od 3 do 15 Å), mezoporézních (průměr přibližně od 15 do 1000 Å) a makroporézních (průměr nad 1000 Å) komponent.

Odblokováním jsou vytvořeny nové póry, což ukazu-

je nárůst mezoporezního a makroporezního objemu po kombinované úpravě výchozího sodného maloporezního mordenitu. Adsorpce bifenyly typicky vzrůstá jako výsledek kombinované hydrotermální a kyselé úpravy z přibližně 0,016 g na 1 g mordenitu až k hodnotě mezi 0,05 a 0,12 g na 1 g mordenitu, počítáno na suchý mordenit. Objemy pórů mohou být vypočítány známými metodami, popsanými např. S.Lowellem v knize Introduction to Powder Surface Area (J.Wiley, 1979).

Charakteristiky typických protonovaných dealumí-
niovaných maloporezních mordenitů připravených výše
popsanou procedurou složenou z kroků (a) až (c) jsou
následující:

- kyselá forma, tj. forma, kde v podstatě všechny kationty jsou protony,
- atomový poměr Si/Al od přibližně 10 : 1 po přibližně 200:1,
- index symetrie přibližně od 0,7 po 2,6,
- sorpční kapacita pro bifenyl přibližně od 0,05 po 0,12 g na g katalyzátoru počítáno na základě sušiny,
- poměr mezoporezního plus makroporezního objemu k celkovému objemu pórů je mezi 0,2 a 0,5,
- krystalová struktura, jež je matricí se symetrií Cmcm, zásadně pak bez symetrie Cmmm,
- výskyt ve formě agregátů složených z tyčinek.

Index symetrie byl získán z elektronového difrak-

čního spektra mordenitového zeolitu. Je definován jako součet výšky piku reflexí (111) a (241) dělený výškou piku reflexe (350). Pro výchozí maloporézní mordenit je typická hodnota mezi 0,5 a 0,8 a po výše uvedené dealuminci je typická hodnota mezi 0,7 a 2,6.

(d) - Pak je jedna nebo více požadovaných sloučenin kovů zavedena v určitém rozsahu do protonované formy dealuminovaného maloporézního mordenitu získaného z kroku (c) v soulasu se známými technikami, např. jak jsou popsány dále. V jiném navrženém provedení je připraven mordenitový katalyzátor dle tohoto vynálezu z dealuminovaného velkoporézního mordenitu. Vychází se z přírodního nebo syntetického velkoporézního mordenitu, dealuminace může být provedena známými technikami, přednostně kombinovanou hydrotermální a kyselínovou úpravou, podobně jako je to popsáno v krocích (a) až (c) pro přípravu protonovaného dealuminovaného maloporézního mordenitu. Dealuminované velkoporézní mordenity mají podle tohoto vynálezu atomový poměr Si/Al nejméně 10 : 1, obecně mezi 20 : 1 a 500 : 1, typický poměr je mezi 30 : 1 a 200 : 1, přednostně mezi 60 : 1 a 150 : 1. Pak se v dalším kroku zavádí jedna nebo více sloučenin kovů v definovaném rozsahu do protonované formy dealuminovaného velkoporézního mordenitu známými technikami, např. jako je zde dále popsáno.

Techniky pro zavedení dalších sloučenin kovů do mordenitového katalyzátoru, aby byl připraven katalyzátor podle tohoto vynálezu, jsou dobře známy. Obecně jsou sloučeniny kovů zavedeny do mordenitu impregnací nebo iontovou výměnou nebo kombinací těchto technik. Tyto techniky jsou podobné pro zavedení sloučenin kovů do nedealuminovaných velkoporézních mordenitů, dealuminovaných velkoporézních mordenitů a dealuminovaných maloporézních mordenitů. Typické postupy jsou popsány zde dále.

V typickém impregnačním procesu je protonovaná nebo amoniová forma mordenitu uvedena do styku s roztokem sloučeniny kovu, který má být zaveden do mordenitu. Sloučeninou může být organická nebo anorganická sloučenina kovu. Roztok má koncentraci závislou na rozpustnosti sloučeniny kovu, obecně mezi 0,1 g/l a 150 g/l. Doba kontaktu se může lišit od několika málo minut až po několik hodin, tento krok se obvykle provádí za míchání při pokojové nebo zvýšené teplotě.

Vhodným rozpouštědlem je voda a sloučeniny kovů mohou být přítomny v roztoku v ionizované nebo neionizované formě. Další vhodná rozpouštědla jsou např. methanol, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon, aromatické, alifatické a alifatickoaromatické uhlovodíky a směsi kterýchkoli z těchto rozpouštědel, např. směs voda - methanol. Po ukončení kontaktu mordenitu se

sloučeninou kovu je rozpouštědlo odpařeno. Pak je získaný mordenit obvykle žhán při teplotě přibližně mezi 300 °C a 900 °C. Během žhacího kroku jsou amoniové kationty (jsou-li přítomny) rozloženy na protony a také organické a jisté anorganické sloučeniny kovů jsou v závislosti na povaze aniontů rozloženy na odpovídající oxidy kovů nebo jiné sloučeniny kovů. Jisté další anorganické soli, např. sulfáty se během žhání nerozkládají a sloučeniny kovů zůstanou ve formě těchto solí kovů v protonovaném mordenitu.

Jestliže je sloučenina kovu ionizovaná v roztoku, který se používá pro impregnaci, pak částečně může být zavedena do mordenitu ve formě kationtů kovů.

Iontová výměna je dobře známá konvenční technika, kterou je kationt přítomný v katalyzátoru, v tomto případě mordenitu, nahrazen dalším kationtem úpravou mordenitu požadovaným kationtem, který je přítomen ve formě vodného roztoku ionizovatelné soli a jehož kyselý zbytek může být organický nebo anorganický. Typická iontová výměna v mordenitu je substituce sodíkových iontů amoniovými ionty, protony nebo přímo jinými kationty kovů, stejně jako náhrada protonů kationty jednoho nebo více kovů. Po iontové výměně je obvykle mordenit promýván vodou, aby se odstranila adsorbovaná sůl kovu, po čemž běžně následuje sušení a může nebo nemusí následovat žhání.

Iontová výměna na nedealuminiovaném velkoporezním, dealuminiovaném velkoporezním a dealuminiovaném maloporezním mordenitu se provádí přednostně mícháním protonovaného nebo amoniového mordenitu ve vodném roztoku požadované soli, přednostně dusičnanu, chloridu nebo octanu, jejichž koncentrace, závisající na rozpustnosti soli, je obyčejně mezi 0,1 g/l a 150 g/l. Je-li to nutné, pH roztoku může být upraveno, aby se zabránilo hydrolyze a/nebo srážení produktů hydrolyzy. Míchání se provádí při teplotě přibližně mezi 20 °C a 150 °C a je-li potřeba, v uzavřeném systému, aby se dosáhlo požadované teploty po dobu od několika minut až po několik hodin. Pro zlepšení dobrého styku katalyzátoru s roztokem soli kovu může (a nemusí) být katalyzátor odvzdušněn vpravením do nádrže pod vakuem, před vložením katalyzátoru do vodného roztoku. Po této úpravě je mordenit oddělen z roztoku konvenčními technikami, např. centrifugací nebo filtrací a promyt deionizovanou vodou kvůli odstranění nadbytku soli kovu. Aby se zabránilo tvorbě nežádoucích hydrolytických produktů, pH vody by mělo být upraveno přidávkem kyseliny, např. dusičné, octové nebo chlorovodíkové atd.

Kationtová výměna je obvykle následována sušením mordenitu při teplotě přibližně 80 °C až 150 °C. Mordenit po kationtové výměně může (ale nemusí) být dále žihán známým způsobem, např. zahříváním přibližně mezi

300 °C a 900 °C v atmosféře, jejíž komponenty nemají škodlivý nebo nežádoucí vliv na mordenit podrobený iontové výměně.

Alternativní postup pro přípravu nedealuminovaného velkoporézního mordenitového katalyzátoru obsahujícího sloučeniny podle vynálezu spočívá v iontové výměně provedené na přírodním nebo syntetickém velkoporézním mordenitu, kterým je obecně mordenit alkalického kovu, obvykle sodný mordenit, buď vodným roztokem obsahujícím amoniovou sůl a požadovanou ionizovatelnou sůl kovu nebo vodným roztokem obsahujícím kyselinu a požadovanou sůl kovu. Touto úpravou jsou kationty kovu původně přítomné v mordenitu úplně nebo částečně zaměněny za požadované kationty kovu a protony nebo amoniové ionty. Jestliže jsou zavedeny amoniové ionty, po iontové výměně následuje žihání, během kterého jsou amoniové ionty rozloženy za vzniku protonované formy mordenitového katalyzátoru.

Jiný alternativní postup pro přípravu nedealuminovaného velkoporézního mordenitového katalyzátoru obsahujícího sloučeniny alkalických kovů podle tohoto vynálezu spočívá v úpravě přírodního nebo syntetického velkoporézního mordenitu, kterým obyčejně bývá mordenit alkalického kovu, buď anorganickou či organickou kyselinou nebo vodným roztokem takové kyseliny nebo vodným roztokem amoniové soli (po této úpravě následu-

je žíhání) tak, aby došlo k výměně části kationtů alkalického kovu za protony.

Do mordenitu mohou být zavedeny sloučeniny dvou nebo více kovů buď jednou operací, výměnou nebo impregnací za použití roztoku obsahujícího směs vybraných sloučenin kovů, která obsahuje sloučeniny kovů ve vhodném molárním poměru, nebo ve dvou nebo více následných operacích, přičemž se pokaždé použije roztok jedné z vybraných sloučenin kovu. Kombinací kationtové výměny a impregnace mohou být vneseny sloučeniny různých kovů.

Množství kovových látek vnesených do mordenitu může být řízeno podmínkami iontové výměny nebo impregnace, obzvláště množstvím sloučeniny kovu nasáknutého do mordenitu v impregnačním kroku nebo použitého v postupu iontové výměny. Podmínky pro přípravu mordenitu s požadovaným molárním poměrem kov/hliník mohou být stanoveny kvalifikovanou osobou známými metodami a/nebo rutinními experimenty.

Poměr sloučenin kovů v mordenitu je vyjádřen jako molární poměr kov(z kovové sloučeniny)/hliník. Počet molů "hliníku" a "kovu" ve sloučenině kovu je vypočítán z vah sloučeniny kovu a hliníku přítomných v mordenitu -. vyhodnoceno metodou ICAP. Význam termínů "hliník" a "sloučenina kovu" byl zde definován již dříve. Metoda ICAP (Inductively Coupled Argon Plasma

emission spectroscopy) je konvenční metoda dobře známá kvalifikovaným osobám.

Rozsah záměny protonů z protonovaného mordenitu kationty kovu může být řízen podmínkami výměny. Nejdůležitější parametr je poměr "r", což jest atomový poměr kationtů kovu v roztoku k atomům hliníku v katalyzátoru a v případě směsi kationtů kovů relativní molární poměr solí kovů a jejich příslušný poměr "r". Podmínky pro získání požadované míry výměny kationtů a tudíž požadovaný molární poměr kov(ze sloučeniny kovu)/hliník může být snadno určen kvalifikovanou osobou na základě rutinních experimentů.

Sloučeniny kovů v mordenitových katalyzátorech podle tohoto vynálezu mohou zahrnovat jakékoli sloučeniny kovu nebo směsi sloučenin dvou nebo více kovů. Může to být např. sloučenina kovu z 1. skupiny periodického systému prvků, t.j. alkalický kov jako např. lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, ze 2. skupiny, t.j. kov alkalických zemin jako např. berylium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, ze 3. skupiny např. lanthan, ze 4. skupiny např. titan, zirkonium, z 5. skupiny např. vanadium, niob, ze 6. skupiny např. chrom, molybden, wolfram, ze 7. skupiny např. mangan, z 8. skupiny např. železo, z 9. skupiny např. kobalt, z 10. skupiny např. nikl, paladium, platina, z 11. skupiny např. měď, stříbro, zlato, z 12. skupiny např.

zinek, kadmium, rtuť, ze 13. skupiny např. hliník, galium, indium, thalium, ze 14. skupiny např. germanium, cín, olovo, z 15. skupiny např. arsen, antimon, vismut, z 16. skupiny např. selen, telur.

Z nich jsou vhodné sloučeniny kovů z 1., 2. nebo 12. skupiny. Vhodnější jsou sloučeniny lithia, hořčíku, vápníku nebo zinku. Dále vhodné sloučeniny kovů jsou kationty lithia, hořčíku, vápníku a zinku.

Mordenity obsahující sloučeniny kovů vhodné pro použití dle tohoto vynálezu zahrnují sloučeniny kovů v takové míře, že molární poměr kov(ve sloučenině kovu)/hliník je nejméně 0,10. Molárním poměrem kov/hliník se zde rozumí poměr celkového množství (v molech) přidaného kovu ze všech přítomných (t.j. z různých kovových prvků stejně jako z různých sloučenin jednoho kovového prvku) ku molům hliníku, typický je poměr mezi 0,10 a 0,85, vhodnější mezi 0,20 a 0,70.

Typické katalyzátory dle tohoto vynálezu jsou např. velkoporézní mordenit upravený kationtovou výměnou, dealuminovaný velkoporézní mordenit upravený kationtovou výměnou a dealuminovaný maloporézní mordenit upravený kationtovou výměnou, obsahující sloučeniny lithia, vápníku, hořčíku nebo zinku o molárním poměru kov/hliník od 0,20 do 0,70.

Přednostní katalyzátory podle vynálezu jsou dealuminované maloporézní mordenity upravené kationtovou

výměnou a vhodnější jsou ty z nich, které obsahují kationty kovů z 1., 2. nebo 12. skupiny. Vysoce vhodné jsou ty mordenity, které obsahují kationty lithia, vápníku, hořčíku nebo zinku o molárním poměru kov/hliník od 0,20 do 0,70.

Sodný, amoniový nebo protonovaný mordenit může být před nebo po napařování, kyselinové úpravě nebo kationtové výměně redukován ve velikosti (rozmělněn) známými metodami, jako např. mletím zkříženými vzduchovými proudy. Rozměry rozmělněného katalyzátoru se obecně pohybují přibližně od 0,1 do 1000 mikronů a v typickém případě přibližně od 0,1 po 100 mikronů. Nejvhodnější jsou rozměry v rozsahu od 0,1 do 10 mikronů.

Mordenitové katalyzátory podle vynálezu mohou být užívány v kombinaci s vhodným známým nosičem a/nebo pojídkem v nějaké vhodné formě, např. ve formě prášku, výtlačků, hrudek, tablet, granulí, kuliček a podobně. Takové nosičové a pojídkové materiály mohou být inertní nebo mohou mít vlastní katalytickou aktivitu, která je kompatibilní s požadovanou katalytickou aktivitou mordenitového katalyzátoru dle vynálezu. Příklady takových materiálů jsou např. oxidy hlinitý, křemičitý, hořečnatý a hlinitokřemičitý, aktivní uhlí, křemelina a různé jíly. Požadovaná forma katalyzátoru pro použití v alkylačním procesu dle tohoto vynálezu může být

připravena dle dobře známých technik.

V alkylačním procesu dle tohoto vynálezu může být použit potencionálně jakýkoli z váhových poměrů katalyzátoru ku aromatické sloučenině, ale prakticky je to limitováno rychlostí konverze, jež se nemůže nepříjemně zpomalit. Váhový poměr katalyzátor : aromatická sloučenina je obecně udržován mezi zhruba 1 : 1000 a 1 : 5, spíše však mezi 1 : 500 a 1 : 5, vhodněji mezi 1 : 100 a 1 : 10 a nejvhodněji kolem 5 : 100.

Poměr alkylační činidlo : aromatická sloučenina se může lišit podle počtu alkylových skupin, které mají být "naroubovány" na aromatický uhlovodík, podle povahy alkylačního činidla, stejně jako podle povahy aromatické sloučeniny, katalyzátoru a reakčních podmínek, jako je např. teplota, tlak, reakční čas a typ reaktoru. Obyčejně se však molární poměr alkylačního činidla : aromatická sloučenina udržuje mezi 0,5 a 5 pro alkylovou skupinu, která má být připojena na aromatický uhlovodík, typická hodnota poměru je mezi 0,7 a 2, s výhodou kolem 1 : 1.

Alkylační proces podle vynálezu může být prováděn v kterémkoli známém reaktoru vsádkového nebo kontinuálního typu, jako např. v reaktoru s pevným, suspenzním nebo fluidním ložem, v protiproudovém reaktoru a podobně. Alkylace může být provedena s alkylačním činidlem a/nebo aromatickou sloučeninou v tekuté

a/nebo plynné fázi, nebo aromatická sloučenina nebo alkylační činidlo mohou působit jako rozpouštědlo pro druhou složku, nebo se může přidat rozpouštědlo, které zůstává za reakčních podmínek inertní. Dále, aromatická sloučenina může být uvedena do kontaktu s požadovaným množstvím alkylačního činidla, nebo naopak, ihned na začátku reakce nebo postupně jak reakce pokračuje.

Optimální reakční teplota a tlak závisejí na ostatních reakčních podmínkách, např. na typu mordenitu, na povaze kationtů kovů a rozsahu iontové výměny, na povaze aromatické sloučeniny a alkylačního činidla stejně jako na povaze požadovaného reakčního produktu. V typickém případě se reakční teplota udržuje přibližně mezi 100 °C a 400 °C, přednostně mezi 150 a 300 °C.

Alkylační proces může být obecně prováděn v tlakovém rozmezí přibližně od 1 kPa po 4000 kPa, v typickém případě mezi přibližně 10 kPa a 1000 kPa, vhodněji mezi přibližně 10 kPa a 500 kPa.

Optimální čas, během kterého jsou aromatická sloučenina a alkylační činidlo uvedeny do kontaktu v přítomnosti katalyzátoru závisí velice na povaze aromatické sloučeniny, alkylačního činidla, katalyzátoru, typu reaktoru a jiných reakčních podmínkách. Reakční čas se může měnit od několika sekund po několik hodin.

Postup podle vynálezu může vést ke směsi alkylo-

vaných polycyklických aromatických sloučenin různých izomerů, u kterých distribuce alkylovaných izomerů může být řízena a směřována k vyšším hladinám požadovaných para- nebo lineárních izomerů výběrem vhodných reakčních podmínek, zejména nejvhodnějším katalyzátorem.

Pro danou aromatickou sloučeninu mohou být definovány vhodné reakční podmínky pro optimální produkci zvoleného alkylovaného izomeru nebo směsi izomerů kvalifikovanou osobou na základě přiměřeného množství rutinních postupů dle standardních technik. Výběr může být proveden např. srovnávacím vyhodnocením změn ve složení reakčních produktů (např. plynovou chromatografií (GC) nebo GC-hmotnostní spektrometrickou analýzou) získaných během testovacích pokusů, kdy je měněn jeden nebo více reakčních parametrů.

Alkylace aromatického uhlovodíku na zvolený izomer nebo směs izomerů bude pro účely vynálezu vyjádřena na konverzi výchozí aromatické sloučeniny, selektivitou vůči zvolenému alkylovanému izomeru a výtěžkem takového izomeru obdrženém v surovém alkylačním produktu. Konverze se vztahuje na procenta molů výchozí aromatické sloučeniny, které byly přeměněny alkylační reakcí. Selektivita vůči danému alkylovanému izomeru jsou molární procenta výchozí aromatické sloučeniny, která byla přeměněna na tento požadovaný izomer. Se-

lektivita může být též vyjádřena na základě druhu produktů, např. jako molární procenta jednotlivého dialkylovaného izomeru ku celkovému množství vytvořených dialkylovaných izomerů. Výtěžek každého jednotlivého izomeru v surovém alkylovaném aromatickém derivátu představuje součin konverze krát selektivita.

Následující příklady jsou uvedeny tak, aby ilustrovaly katalyzátory, jejich použití a postup podle vynálezu a neměly by být chápány jako omezení pole působnosti vynálezu. Všechny procentuální údaje jsou vyjádřeny v molárních procentech, jestliže není uvedeno jinak. Termín "přidaný tlak" znamená, jestliže není uvedeno jinak tlak alkylačního činidla, který je přidán na počátku reakce k tlaku reakční směsi při nastavené reakční teplotě. Hodnota "přidaného tlaku" je udržována po celou dobu trvání reakce.

Výchozí mordenity jsou malopórní sodné nebo amonné mordenity, vyrobené jako ZM-60 (sodný) a ZM-101 (amonný) firmou Le Grand Paroisse (Francie) a protonované velkopórní mordenity HSZ-640, vyrobené firmou Tosoh (Japonsko), CBV 20 A firmy Conteka (Nizozemsko) a mordenit dodávaný firmou PQ Corporation (USA).

Zahrnutý jsou také srovnávací příklady.

V příkladech 1 - 17 a v tabulkách 1 - 11 jsou udávána množství "A" v g soli kovu použité pro ionto-

vou výměnu, poměr "r" (t.j. atomový poměr kationtů kovu v roztoku ku atomům hliníku v katalyzátoru) a množství sloučeniny kovu v mordenitu vyjádřeno v molárním poměru kov/hliník (označené zde dále jako "M/Al").

Příklady 18 až 29 a tabulky 12 až 27 se vztahují k alkylačním postupům a výsledkům získaným s použitím vzorků katalyzátorů popsaných zde dále. Hlavičky sloupců v tabulkách se vztahují k následujícímu:

- "vzorek kat." (číslo) odpovídá vzorku katalyzátoru (číslo) popsanému v příkladech 1 až 17 a v tabulkách 1 až 11,
- "Konv.%" odpovídá konverzi v molárních procentech výchozí polycyklické aromatické sloučeniny,
- "m,p'-výt." a "p,p'-výt." udávají výtěžek (konverze násobena selektivitou) vyjádřený v procentech molů meta-,para'-izomeru a para-,para'-izomeru,
- Di/Konv. označuje poměr molů vytvořených dialkylových izomerů ku zreagované výchozí polycyklické aromatické sloučenině, vyjádřený v procentech,
- p,p'-Sel a p,p" - Sel označuje selektivitu v molárních procentech postupně pro para-,para'-izomer a para-,para"-izomer,
- " p -Sel" označuje selektivitu v molárních procentech pro para-izomery a je součtem selektivit pro p- a p,p'-izomery,
- "2 - Sel" označuje selektivitu v molárních procen-

tech pro 2- izomery a je součtem selektivit pro 2- a 2,6-izomery,

- p,p'-/Di a 2,6-/Di označuje v molárních procentech procentuální množství postupně para,para'-izomeru a 2,6-izomeru v odpovídajícím druhu získaných dialkylováných polycyklických aromatických sloučenin. Analýza reakčních produktů je prováděna plynovou chromatografií surové reakční směsi.

Příklad 1: Příprava dealuminovaného maloporézního mordenitového katalyzátoru

Maloporézní sodný mordenit ZM-060 je přeměněn na amonnou formu úpravou vodným roztokem dusičnanu amonného následovně: 400 g sodného mordenitu je uvedeno do styku s 1 l vodného roztoku obsahujícího 100 g dusičnanu amonného. Směs je míchána při 60 °C po dobu 4 hodin. Vytvořený amonný mordenit je oddělen filtrací a promyt mnohokrát demineralizovanou vodou. Amonný mordenit je podroben hydrotermální úpravě za atmosférického tlaku v horizontální pícce proháněné proudem vzduchu o rychlosti 250 Nlitrů za hodinu. Teplota je postupně zvyšována na 680 °C rychlosti 150 °C za hodinu. Pára je vpravována pomocí saturátoru, proud vody je přibližně 80 g za hodinu. Po periodě 5 hodin při 680 °C za těchto podmínek je topení pícky vypnuto a při 300 °C je

tok páry zastaven. Mordenit je potom promyt při 90 °C 6 N vodným roztokem kyseliny dusičné po 3 hodiny za intenzivního míchání. Katalyzátor je separován filtrací, promyt deionizovanou vodou při 70 °C a nakonec vysušen buď na vzduchu nebo ve vakuu při 150 °C po dobu 10 hodin. Analýza katalyzátoru dává následující výsledky: atomový poměr Si/Al 80 : 1, celkový objem pórů 0,328 ml/g, index symetrie 1,68, poměr mezo- plus makroporozity ku celkové porositě 0,33. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 1 (srovnávací vzorek).

Příklad 2: Všeobecný postup přípravy mordenitového katalyzátoru s alkalickými kationty zavedenými iontovou výměnou

30 g vzorku katalyzátoru je přidáno k roztoku o "A" gramech soli alkalického kovu v 150 ml demineralizované vody. Množství soli alkalického kovu přidané do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr kationtů alkalického kovu v roztoku k atomům hliníku v katalyzátoru byl roven "r". Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za energického míchání. Mordenit po výměně je separován filtrací, promyt demineralizovanou vodou až do odstranění nadbytku soli, sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván

při 600 °C na vzduchu po 2 hodiny.

Tabulka 1 uvádí seznam maloporézních dealuminovaných mordenitových katalyzátorů upravených kationtovou výměnou na formy s různými alkalickými kationty (vzorky 2 až 17) a připravených výše uvedenou procedurou v příkladu 2.

Tabulka 1: Mordenitové katalyzátory s vyměněnými alkalickými kationty

| Vzorek č. | Kov | Sůl | Váha soli (A v g) | Poměr r | M/Al |
|-----------|----------|--------------------------|-------------------|---------|------|
| 2 | lithium | acetát.2H ₂ O | 0,13 | 0,25 | 0,11 |
| 3 | lithium | acetát.2H ₂ O | 0,27 | 0,50 | 0,28 |
| 4 | lithium | acetát.2H ₂ O | 0,54 | 1,00 | 0,50 |
| 5 | sodík | acetát.3H ₂ O | 0,18 | 0,25 | 0,21 |
| 6 | sodík | acetát.3H ₂ O | 0,37 | 0,50 | 0,36 |
| 7 | sodík | acetát.3H ₂ O | 0,73 | 1,00 | 0,57 |
| 8 | sodík | acetát.3H ₂ O | 1,47 | 2,00 | 0,66 |
| 9 | draslík | acetát | 0,13 | 0,25 | 0,18 |
| 10 | draslík | acetát | 0,26 | 0,50 | 0,31 |
| 11 | draslík | acetát | 0,53 | 1,00 | 0,45 |
| 12 | rubidium | karbonát | 0,31 | 0,25 | 0,40 |
| 13 | rubidium | karbonát | 0,62 | 0,50 | 0,72 |
| 14(a) | rubidium | karbonát | 1,25 | 1,00 | 1,06 |
| 15 | cesium | karbonát | 0,44 | 0,25 | 0,46 |
| 16(a) | cesium | karbonát | 0,88 | 0,50 | 0,89 |
| 17(a) | cesium | karbonát | 1,76 | 1,00 | 1,09 |

(a) : srovnávací vzorek: sorpce bifenyly u vzorků 12, 13, 14, 15, 16 a 17 je postupně 0,08, 0,075, 0,018, 0,08, 0,045 a 0,02 g bifenyly na g katalyzátoru.

Příklad 3 : Příprava mordenitového katalyzátoru s kationty kovů alkalických zemin zavedenými iontovou výměnou

30 g katalyzátoru - vzorku 1 je přidáno do roztoku o "A" gramech soli kovu alkalických zemin v 150 ml vody. Množství soli kovu alkalických zemin přidané do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr kationtů kovů alkalických zemin v roztoku ku atomům hliníku přítomným v katalyzátoru byl roven "r". Směs je zahřívána na 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za energického míchání. Mordenit po výměně je oddělen filtrací a promyt demineralizovanou vodou až do odstranění nadbytku soli, pak sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C na vzduchu po 2 hodiny.

Tabulka 2 uvádí seznam dealuminovaných malopórných mordenitových katalyzátorů s různými kationty alkalických zemin zavedenými iontovou výměnou (vzorky 18 až 34) připravené výše uvedeným obecným postupem.

Tabulka 2: Mordenitové katalyzátory s kationty kovů alkalických zemin zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek č. | Kov | Sůl | Váha soli (A v g) | poměr r | M/Al |
|-----------|-----------|--------------------------|-------------------|---------|------|
| 18 | beryllium | sulfát.2H ₂ O | 0,95 | 1,00 | 0,27 |
| 19 | beryllium | sulfát.2H ₂ O | 1,90 | 2,00 | 0:27 |
| 20 | beryllium | sulfát.2H ₂ O | 3,80 | 4,00 | 0,33 |
| 21 | hořčík | acetát.4H ₂ O | 0,28 | 0,25 | 0,2 |
| 22 | hořčík | acetát.4H ₂ O | 0,56 | 0,50 | 0,3 |
| 23 | hořčík | acetát.4H ₂ O | 1,12 | 1,00 | 0,35 |
| 24 | vápník | acetát | 0,21 | 0,25 | 0,18 |
| 25 | vápník | acetát | 0,43 | 0,50 | 0,35 |
| 26 | vápník | acetát | 0,86 | 1,00 | 0,38 |
| 27 | vápník | acetát | 0,86 | 1,00 | 0,37 |
| 28 | vápník | acetát | 0,86 | 1,00 | 0,38 |
| 29 | stroncium | nitrát | 1,15 | 1,00 | 0,14 |
| 30 | stroncium | nitrát | 3,45 | 3,00 | 0,19 |
| 31 | stroncium | acetát | 1,11 | 1,00 | 0,33 |
| 32 | baryum | acetát | 0,36 | 0,25 | 0,18 |
| 33 | baryum | acetát | 0,71 | 0,50 | 0,29 |
| 34 | baryum | acetát | 1,42 | 1,00 | 0,33 |

Vzorky 26, 27 a 28 jsou ukazateli reprodukovatelnosti kationtové výměny. Sorpce bifenyly u vzorků 24, 32 a 33 je postupně 0,069, 0,08 a 0,072 g bifenyly na mg katalyzátoru.

Příklad 4 : Příprava dealuminovaného maloporézního mordenitového katalyzátoru

Maloporézní mordenitový katalyzátor ZM -060 je upraven dusičnanem amonným jako v příkladě 1, aby se vyměnily sodné kationty za amoniové. Katalyzátor je dealuminován tepelnou úpravou provedenou v přítomnosti páry jako v příkladě 1. Tato úprava je provedena při 620 °C po dobu 5 hodin. Po ochlazení je katalyzátor upraven

při 90 °C 6 N vodným roztokem kyseliny dusičné za intenzivního míchání po 3 hodiny. Katalyzátor je oddělen filtrací, promyt deionizovanou vodou při 70 °C a nakonec sušen při 150 °C po dobu 10 hodin. Analýzou katalyzátoru byly zjištěny tyto výsledky : atomový poměr Si/Al 50 : 1, index symetrie 1,85, celkový objem pórů 0,32 ml/g, poměr mezo- plus makroporozity ku celkové porositě 0,42. Na tento katalyzátor je později odkazováno jakožto na vzorek 35 (srovnávací vzorek).

Příklad 5 : Příprava dealuminovaného maloporezního mordenitového katalyzátoru s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

30 g katalyzátoru - vzorku 35 se přidá k roztoku o "A" g octanu vápenatého ve 150 ml demineralizované vody. Množství přidaného octanu vápenatého do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr kalciových iontů v roztoku k atomům hliníku přítomným v katalyzátoru byl roven "r". Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za intenzivního míchání. Mordenit po iontové výměně je oddělen filtrací, promyt demineralizovanou vodou do odstranění nadbytku soli, sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C na vzduchu po dobu 2 hodin.

Tabulka 3 uvádí seznam některých dealuminovaných maloporezních mordenitových katalyzátorů s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou (vzorky 36 až 37) a připravených výše popsanou metodou v příkladu 5.

Tabulka 3 : Mordenitové katalyzátory se zavedenými kationty vápníku

| Vzorek č. | Váha octanu vápenatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|-----------|----------------------------------|---------|------|
| 36 | 2,00 | 1,00 | 0,31 |
| 37 | 4,00 | 2,00 | 0,38 |

Příklad 6 : Příprava dealuminovaného maloporezního mordenitového katalyzátoru

Maloporezní sodný mordenit je upraven dusičnanem amoniakem jako v příkladě 1, aby došlo k výměně kationtů sodných za amoniakové. Katalyzátor je dealuminován tepelnou úpravou provedenou v přítomnosti páry jako v příkladě 1, tato úprava je prováděna při 560 °C po dobu 5 hodin. Po ochlazení je katalyzátor upraven 1 N vodným roztokem kyseliny dusičné při 90 °C za intenzivního míchání po dobu 3 hodin. Katalyzátor je oddělen filtrací, promyt deionizovanou vodou při 70 °C a nakonec sušen při 150 °C po dobu 10 hodin. Analýza katalyzátoru dává následující výsledky: atomový poměr

Si/Al 11 : 1, index symetrie 1,09, celkový objem pórů 0,265 ml/g, poměr mezo- plus makroporozity ku celkové porozitě 0,24. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 39 (srovnávací vzorek).

Příklad 7 : Příprava dealuminovaného mordenitového katalyzátoru s kationty vápníku upravenými iontovou výměnou

30 g vzorku 39 je přidáno k roztoku o "A" g octanu/acetátu/ vápenatého ve 150 ml vody. Množství octanu vápenatého přidaného do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr iontů Ca v roztoku ku atomům Al přítomným v katalyzátoru byl roven "r". Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě 16 hodin za intenzivního míchání. Vápenatý mordenit po výměně je oddělen filtrací, vymyt demineralizovanou vodou do odstranění nadbytku soli, sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C na vzduchu po dobu 2 hodin.

Tabulka 4 uvádí seznam některých dealuminovaných ma-
loporézních mordenitových katalyzátorů s kationty váp-
níku zavedenými iontovou výměnou (vzorky 40 a 41)
připravené výše uvedenou metodou v příkladu 7.

Tabulka 4 : Mordenitové katalyzátory s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek č. | Váha octanu vápenatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|--------------|-------------------------------------|------------|------|
| 40 | 7,20 | 1,00 | 0,19 |
| 41 | 14,20 | 2,00 | 0,25 |

Příklad 8 : příprava velkoporézního mordenitového katalyzátoru s kationty vápníku vpravenými iontovou výměnou

Analýza katalyzátoru HSZ-640 (nedealuminovaný proto-
nický velkoporézní mordenit) ukazuje následující vý-
sledky: atomový poměr Si/Al 9,80 : 1, celkový objem
pórů 0,26 ml/g, index symetrie 1,41, poměr mezo- plus
makroporozity k celkové porozitě 0,32. Na tento kataly-
zátor je později odkazováno jako na vzorek 42 (srov-
návací vzorek).

30 g katalyzátoru - vzorku 42 je přidáno do rozto-
ku o "A" g octanu/acetátu/ vápenatého ve 150 ml vody.
Množství octanu vápenatého přidaného do roztoku je vy-
počítáno tak, aby atomový poměr iontů vápníku v rozto-
ku ku atomům Al přítomným v katalyzátoru byl roven
"r". Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této
teplotě po 16 hodin za intenzivního míchání. Vápenatý

mordenit po iontové výměně je separován filtrací, pro-
myt demineralizovanou vodou do odstranění nadbytku so-
li, sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při
600 °C na vzduchu po 2 hodiny.

Tabulka 5 uvádí seznam některých nedealuminiova-
ných velkoporézních mordenitových katalyzátorů s kati-
onty vápníku zavedenými iontovou výměnou (vzorky 43 až
45) připravenými výše uvedenou metodou podle příkladu
8.

Tabulka 5 : Mordenitové katalyzátory s kationty vápní-
ku zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek č. | Váha octanu vápenatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|--------------|-----------------------------------|------------|------|
| 43 | 3,70 | 0,50 | 0,27 |
| 44 | 7,40 | 1,00 | 0,28 |
| 45 | 14,80 | 2,00 | 0,31 |

Příklad 9 : Příprava dealuminovaného velkoporézního
mordenitového katalyzátoru

Vzorek katalyzátoru č.42 je upraven dusičnanem amonným
jako v příkladě 1, aby došlo k výměně zbývajících sod-
ných kationtů za amonné. Katalyzátor je dealuminován
termální úpravou provedenou při 680 °C po dobu 5 hodin
v přítomnosti páry jako v příkladě 1. Po ochlazení je

katalyzátor upraven 6 N vodným roztokem kyseliny dusičné při 90 °C za intenzivního míchání po dobu 3 hodin. Katalyzátor je oddělen filtrací, promyt deionizovanou vodou při 70 °C a nakonec sušen při 150 °C po dobu 10 hodin. Analýza katalyzátoru ukazuje následující výsledky : atomový poměr Si/Al roven 110 : 1, index symetrie 1,95, celkový objem pórů 0,32 ml/g, poměr mezo- a makroporozity ku celkové porozitě je 0,37. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 46 (srovnávací vzorek).

Příklad 10 : Příprava dealuminovaného velkoporézního mordenitového katalyzátoru s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

4 g katalyzátoru ze vzorku č.46 se přidá k roztoku o "A" g octanu (acetátu) vápenatého ve 20 ml vody. Množství octanu vápenatého přidaného do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr vápenatých iontů v roztoku ku atomům hliníku přítomným v katalyzátoru byl roven "r". Směs je pak zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za intenzivního míchání. Vápenatý mordenit je získán filtrací, promyt demineralizovanou vodou do úplného odstranění nadbytku soli, sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C ve vzduchu po 2 hodiny.

Tabulka 6 udává dealuminiovaný velkoporézni mordenitový katalyzátor s vápenatými kationty (vzorek č.47) připravený výše popsanou metodou v příkladě 10.

Tabulka 6 : Mordenitový katalyzátor s kationty vápníku získanými iontovou výměnou

| Vzorek | Váha octanu vápenatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|--------|-------------------------------------|------------|------|
| 47 | 0,088 | 1,00 | 0,28 |

Příklad 11 : Příprava dealuminiovaného maloporézního mordenitového katalyzátoru s kationty zinku zavedenými iontovou výměnou

30 g katalyzátoru - vzorku 1 je přidáno k roztoku o "A" g octanu zinečnatého ve 150 ml vody. Množství octanu zinečnatého přidaného do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr kationtů zinku v roztoku k atomům Al přítomným v katalyzátoru byl roven "r". Směs je pak zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě 16 hodin za intenzivního míchání. Mordenit po iontové výměně je oddělen filtrací, promyt demineralizovanou vodou až do odstranění přebytku soli, vysušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C po 2 hodiny.

Tabulka 7 udává seznam některých dealuminovaných maloporezních mordenitových katalyzátorů s kationty zinku zavedenými iontovou výměnou (vzorky 48 až 50) připravených výše uvedenou metodou v příkladu 11.

Tabulka 7 : Mordenitové katalyzátory s kationty zinku zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek | Váha octanu(acetátu) zinečnatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|--------|---|------------|------|
| 48 | 0,29 | 0,25 | 0,17 |
| 49 | 0,59 | 0,50 | 0,31 |
| 50 | 1,19 | 1,0 | 0,42 |

Příklad 12 : Příprava dealuminovaných maloporezních mordenitových katalyzátorů s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

30 g katalyzátoru-vzorku 1 je přidáno k roztoku 0,86 g octanu (acetátu) vápenatého ve 150 ml vody. Množství octanu vápenatého pro přípravu roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr kationtů vápníku k atomům Al přítomným v katalyzátoru byl roven 1. Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě po "X" hodin (kontaktní čas) za intenzivního míchání. Mordenit po výměně je oddělen filtrací, promyt demineralizovanou vodou až do úplného odstranění přebytku soli a vysušen

na vzduchu při 110 °C, pak může být žhán po 2 hodiny při 600 °C na vzduchu.

Tabulka 8 udává seznam různých dealuminiovaných maloporézních mordenitových katalyzátorů s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou, připravenými podle příkladu 12 s různými kontaktními a žhacími časy.

Tabulka 8 : Maloporézní dealuminiované mordenitové katalyzátory s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou.

Vliv kontaktního a žhacího času.

| Vzorek | Kontaktní čas("X") | Žhací čas | M/Al |
|--------|--------------------|-----------|------|
| 51 | 2 hodiny | 0 | 0,32 |
| 52 | 4 hodiny | 0 | 0,35 |
| 53 | 16 hodin | 0 | 0,35 |
| 54 | 2 hodiny | 2 hodiny | 0,35 |
| 55 | 4 hodiny | 2 hodiny | 0,35 |

Příklad 13 : Příprava dealuminiovaných velkoporézních mordenitových katalyzátorů

50 g mordenitového katalyzátoru HSZ-640 se vloží do křemenné zkumavky, která se umístí do pece, jež se

zahřeje na 500 °C. Při 500 °C zde prochází proud helia nasycený parou rychlostí 1,5 litrů/min. Po 30 minutách je přivádění páry ukončeno, tok helia je snížen na 200 ml/min a pec je ochlazena na pokojovou teplotu. 40 g tohoto napařeného mordenitu je pak upraveno 800 ml 0,5 N HCl pod zpětným chladičem po 4 hodiny za intenzivního míchání. Katalyzátor je pak oddělen filtrací a promyt deionizovanou vodou až do stavu, kdy filtrát má vodivost nižší než 20 mikrosiemens/cm. Mordenit je pak sušen při 110 °C po 4 hodiny, žíhán 12 hodin při 500 °C. Analýza katalyzátoru dává atomový poměr Si/Al roven 23. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 56 (srovnávací vzorek).

20 g takto upraveného katalyzátoru získaného po sušení při 110 °C po dobu 4 hodin je přidáno k roztoku 2,18 g octanu (acetátu) vápenatého ve 100 ml demineralizované vody ("r"=1). Směs je zahřata na 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za intenzivního míchání. Mordenit po iontové výměně je oddělen filtrací, promyt demineralizovanou vodou až do úplného odstranění zbytků soli, sušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 500 °C po dobu 12 hodin. Analýza ukazuje, že poměr M/Al je 0,28. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 57.

Příklad 14 : Příprava velkopórního nedealuminiovaného mordenitového katalyzátoru s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

Mordenitový katalyzátor CBV 20 A (protonický velkopórní mordenit) má následující charakteristiky : atomový poměr Si/Al 15 : 1, celkový objem pórů 0,27 ml/g, index symetrie 1,09, poměr mezo- plus makroporozity ku celkové porozitě 0,59. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 58 (srovnávací vzorek).

30 g katalyzátoru - vzorku 58 je přidáno k roztoku o "A" g octanu (acetátu) vápenatého ve 150 ml vody. Množství octanu vápenatého přidávaného do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr iontů vápníku ku atomům Al přítomným v katalyzátoru se rovnal "r". Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za intenzivního míchání. Mordenit po iontové výměně je získán filtrací, promyt demineralizovanou vodou až do úplného odstranění přebytečné soli, vysušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C na vzduchu po 2 hodiny.

Tabulka 9 uvádí seznam nedealuminiovaných velkopórních mordenitových katalyzátorů po zavedení kationtů vápníku (vzorky 59 a 60) připravených výše uvedenou metodou z příkladu 14.

Tabulka 9 : Velkoporézni nedealuminiované mordenitové katalyzátory s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek | Váha octanu vápenatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|--------|-------------------------------------|------------|------|
| 59 | 3,4 | 0,5 | 0,2 |
| 60 | 6,8 | 1 | 0,27 |

Příklad 15 : Příprava mordenitových katalyzátorů PQ s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

Mordenit dodávaný firmou PQ Corporation má následující charakteristiky : atomový poměr Si/Al 42 : 1, celkový objem pórů 0,28 ml/g, poměr mezo- plus makroporozity ku celkové porozitě 0,49. Na tento katalyzátor je později odkazováno jako na vzorek 61 (srovnávací vzorek).

30 g katalyzátoru-vzorku 61 se přidá k roztoku o "A" g octanu vápenatého ve 150 ml vody. Množství octanu vápenatého přidaného do roztoku je vypočítáno tak, aby atomový poměr iontů vápníku přítomných v roztoku ku atomům Al přítomným v katalyzátoru byl roven "r". Směs je zahřívána při 80 °C a udržována při této teplotě po 16 hodin za intenzivního míchání. Mordenit se získanými kationty vápníku je separován filtrací,

promyt demineralizovanou vodou až do úplného odstranění nadbytečné soli, vysušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C na vzduchu po dobu 2 hodin.

Tabulka 10 uvádí katalyzátor (vzorek 62) připravený metodou dle příkladu 15.

Tabulka 10 : Mordenitový katalyzátor PQ s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek | Váha octanu vápenatého(A v g) | poměr | M/Al |
|--------|---------------------------------|-------|------|
| 62 | 1,78 | 1 | 0,3 |

Příklad 16 : Příprava dealuminovaných maloporézních katalyzátorů s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

20 g katalyzátoru-vzorku 1 je přidáno do roztoku o "A" g octanu (acetátu) vápenatého ve 100 ml demineralizované vody. Množství octanu vápenatého pro přípravu roztoku je vypočteno tak, aby atomový poměr kationtů vápníku v roztoku ku atomům Al v katalyzátoru byl roven "r". Směs je zahřata na 80 °C a udržována při této teplotě po dobu 16 hodin za intenzivního míchání. Mordenit po iontové výměně je oddělen filtrací, vymyt de-

mineralizovanou vodou až do úplného odstranění přebytečné soli, vysušen na vzduchu při 110 °C a pak zahříván při 600 °C na vzduchu po dobu 2 hodin.

Tabulka 11 uvádí seznam některých mordenitových katalyzátorů s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou připravených podle příkladu 16.

Tabulka 11 : Dealuminované malopórní mordenitové katalyzátory s kationty vápníku zavedenými iontovou výměnou

| Vzorek | Váha octanu vápenatého (A v g) | poměr r | M/Al |
|--------|-------------------------------------|------------|------|
| 63 | 0,057 | 0,1 | 0,13 |
| 64 | 2,3 | 4 | 0,41 |

Příklad 17 : Dealuminované malopórní mordenitové katalyzátory obsahující sloučeniny vápníku připravené impregnací

10 g katalyzátoru-vzorku 1 je smícháno při pokojové teplotě s 15 ml demineralizované vody obsahující 0,11 g octanu (acetátu) vápenatého ("r"= 0,35). Tato suspenze je míchána v kádince po dobu 1 hodiny při pokojové teplotě a sušena při 110 °C po dobu 2 hodin před žiháním při 600 °C po dobu 2 hodin. Množství sloučení-

ny vápníku zavedené do katalyzátoru odpovídá hodnotě M/Al 0,35. Na tento katalyzátor je odkazováno jako na vzorek 65.

Příklad 18 : Obecný postup propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátorů s vyměněnými kationty z příkladů 2 a 3.

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor vybraný z příkladu 2 nebo 3 (7.5 g nebo 5% váhových bifenyly) jsou kontaktovány s propylénem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu 0.8×10 umocněno na pátou Pascalů po dobu 5 hodin za míchání v 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Tentýž postup je použit pro vzorky katalyzátorů 2 až 34 v tabulkách 1 a 2. Výsledky plynové chromatografické analýzy jsou dány v tabulkách 12 a 13.

Tabulka 12 : Propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátorů s alkalickými kationty z příkladu 2

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|----------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 1(a) | 93,6 | 35,4 | 12,8 | 59,8 | 13,6 | 26,7 | 22,8 |
| 2 | 95,9 | 16,6 | 57,8 | 80,4 | 60,3 | 64,1 | 75 |
| 3 | 91,1 | 22,4 | 44,8 | 76,8 | 49,2 | 56,7 | 64 |
| 4 | 60,3 | 5,1 | 28,5 | 57,0 | 47,2 | 74,3 | 82,8 |
| 5 | 92,3 | 38,6 | 11,8 | 65,9 | 12,8 | 27,6 | 19,4 |
| 6 | 86,6 | 32,7 | 22,9 | 67,8 | 26,4 | 42,4 | 39,0 |
| 7 | 59,2 | 6,5 | 25,7 | 55,6 | 43,5 | 72,3 | 78,1 |
| 8 | 25,6 | 0,8 | 6,8 | 31,8 | 26,6 | 79,8 | 83,7 |
| 9 | 83,3 | 18,5 | 37,9 | 69,9 | 45,5 | 60,5 | 65,1 |
| 10 | 82 | 15,7 | 41,1 | 71,2 | 50,1 | 64,5 | 70,4 |
| 11 | 61,5 | 5,3 | 30,7 | 59,7 | 49,8 | 75,2 | 83,5 |
| 12 | 90,2 | 11,9 | 55,7 | 77,3 | 61,7 | 70,5 | 79,8 |
| 13 | 21,3 | 0,5 | 5,2 | 27,7 | 24,6 | 81,0 | 88,8 |
| 14(a) | méně než | 0,2 | | | | | |
| 15 | 71,1 | 9,6 | 36,5 | 66,3 | 51,3 | 70,7 | 77,4 |
| 16(a) | méně než | 0,2 | | | | | |
| 17(a) | méně než | 0,2 | | | | | |

(a) srovnávací

Tabulka 13 : Propylace 1,1'-bifenylu katalyzátorem s kationty kovů alkalických zemin z příkladu 3

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel.p,p'-/Di % | |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|------------------|------|
| 1(a) | 93,6 | 35,4 | 12,8 | 59,8 | 13,6 | 26,7 | 22,8 |
| 18 | 98,0 | 42,6 | 34,7 | 83,3 | 35,4 | 37,9 | 42,5 |
| 19 | 95,4 | 32,6 | 34,2 | 73,4 | 35,8 | 47,3 | 48,8 |
| 20 | 95,8 | 21,5 | 50,1 | 78,1 | 52,3 | 58,8 | 66,9 |
| 21 | 89,3 | 36,2 | 18,0 | 64,7 | 20,1 | 39,5 | 31,0 |
| 22 | 98,0 | 16,0 | 63,1 | 84,1 | 64,3 | 67,0 | 76,5 |
| 23 | 95,6 | 12,1 | 62,9 | 81,9 | 65,8 | 74,0 | 80,3 |
| 24 | 99,2 | 20,1 | 61,1 | 85,3 | 61,5 | 70,3 | 72,2 |
| 25 | 95,4 | 15,5 | 63,0 | 83,7 | 66,0 | 70,0 | 78,9 |
| 26 | 85,0 | 8,0 | 56,5 | 78,0 | 66,5 | 75,9 | 85,2 |
| 29 | 91,3 | 36,6 | 21,5 | 67,6 | 23,5 | 40,9 | 34,8 |
| 30 | 92,2 | 29,2 | 35,1 | 71,8 | 38,0 | 52,7 | 53,0 |
| 31 | 64,3 | 5,4 | 36,1 | 65,4 | 56,2 | 89,4 | 85,8 |
| 32 | 72,8 | 19,7 | 17,3 | 52,8 | 23,7 | 55,5 | 44,9 |
| 33 | 72,3 | 8,4 | 40,5 | 68,3 | 56,1 | 74,8 | 82,1 |
| 34 | 39,5 | 1,9 | 17,3 | 48,6 | 43,7 | 82,4 | 89,7 |

(a) srovnávací

Srovnávací výsledky získané s katalyzátorem-vzorkem č.1 za stejných reakčních podmínek jsou v obou tabulkách (12 i 13) označeny.

Příklad 19 : Obecný postup propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátoru s kationty vápníku z příkladů 5, 7, 8 a 10

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor vybraný z příkladů 5, 7, 8 nebo 10 (7,5 g nebo 5% váhy bifenylu) jsou kontaktovány s propylénem při teplotě 250 °C za přídavného tlaku propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů po dobu

5 hodin za míchání v 600ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakční směsi plynovou chromatografií jsou udány v tabulkách 14, 15, 16 a 17.

Tabulka 14 : Propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 5

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 35(a)ý | 89,9 | 28,4 | 27,2 | 67,1 | 30,3 | 41,8 | 45,1 |
| 36 | 84,1 | 6,9 | 51,1 | 72,0 | 60,7 | 76,4 | 86,1 |
| 37 | 55,0 | 2,8 | 24,4 | 51,6 | 44,4 | 74,0 | 84,3 |

(a) srovnávací

Tabulka 15 : Propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 7

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 39(a) | 51,5 | 3,8 | 13,5 | 35,5 | 26,2 | 67,7 | 73,7 |
| 40 | 43,0 | 2,3 | 10,9 | 32,2 | 25,3 | 73,4 | 78,6 |
| 41 | 38,9 | 1,9 | 8,9 | 28,4 | 22,8 | 74,6 | 80,3 |

(a) srovnávací

Tabulka 16 : Propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 8

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 42(a) | 89,9 | 22,1 | 19,9 | 54,7 | 22,2 | 43,5 | 40,6 |
| 44 | 97,4 | 1,5 | 44,2 | 71,1 | 45,4 | 52,8 | 63,8 |
| 45 | 71,9 | 7,6 | 22,2 | 45,1 | 30,9 | 64,2 | 68,6 |

(a) srovnávací

Tabulka 17 : Propylace 1,1'-bifenylu za použití katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 10

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 46(a) | 73,6 | 5,3 | 42,2 | 65,6 | 57,3 | 78,3 | 87,4 |
| 47 | 74,2 | 6,2 | 42,3 | 66,5 | 56,9 | 76,6 | 85,7 |

(a) srovnávací

Příklad 20 : Propylace difenyletheru s katalyzátorem obsahujícím kationty vápníku - vzorkem 26

Difenylether (150 g) a 7,5 g katalyzátoru - vzorku číslo 26 (5 % váhy difenyletheru) se uvede do styku s propylenem při teplotě 250 °C, přidaný tlak propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů, po dobu 5 hodin za míchání v 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky

analýzy reakční směsi plynovou chromatografií uvádí tabulka 18. Srovnávací výsledky s katalyzátorem-vzorkem 1 za stejných reakčních podmínek jsou též označeny.

Příklad 21 : Propylace para-terfenylu pomocí katalyzátoru -vzorku 26 s kationty vápníku

Para-terfenyl (150 g) a 7,5 g katalyzátoru (vzorek 26) (5% váhy terfenylu) je uvedeno do styku s propylé-
nem při teplotě 250 °C, o tlaku přiváděného propylénu $0,8 \times 10$ na pátou Pascalů po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakční směsi plynovou chromatografií jsou uvedeny v tabulce 19. Srovnávací výsledky s katalyzátorem-vzorkem 1 za stejných reakčních podmínek jsou také naznačeny.

Příklad 22 : Propylace naftalenu pomocí katalyzátorů s kationty vápníku -vzorky 24 a 26

Naftalen (150 g) a 7,5 g katalyzátoru - vzorek 24 nebo 26 (5% váhy naftalenu) je uvedeno do styku s propy-
lenem při teplotě 250 °C, přidaný tlak propylénu $0,8 \times 10$ na pátou Pascalů, po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu.

Tabulka 18 : Propylace difenyletheru pomocí katalyzátoru s kationty vápníku - vzorku 26

| Vzorek | Konv.m, p'-výt. kat. % | p, p'-výt. % | Di/Konv. % | p, p'-Sel. % | p-Sel. % | p, p'-/Di % | |
|--------|------------------------|--------------|------------|--------------|----------|-------------|------|
| 1(a) | 92,4 | 36,0 | 27,5 | 74,8 | 29,7 | 45,8 | 39,7 |
| 26 | 80,4 | 11,1 | 44,3 | 71,4 | 55,1 | 78,5 | 77,2 |

(a) srovnávací

Tabulka 19 : Propylace para-terfenylu pomocí katalyzátoru s kationty vodíku - vzorek 26

| Vzorek | Konv.m, p"-výt. kat. % | p, p"-výt. % | Di/Konv. % | p, p"-Sel. % | p-Sel. % | p, p"-/Di % | |
|--------|------------------------|--------------|------------|--------------|----------|-------------|------|
| 1(a) | 77,9 | 7,9 | 37,5 | 58,2 | 48,2 | 77,1 | 82,7 |
| 26 | 58,1 | 2,3 | 28,2 | 52,9 | 48,5 | 89,2 | 91,6 |

(a) srovnávací

Tabulka 20 : Propylace naftalenu pomocí katalyzátorů
s kationty vápníku - vzorky 24 a 26

| Vzorek | Konv. | 2,7-výt. | 2,6-výt. | Di/Konv. | 2,6-Sel. | 2-Sel. | 2,6-/Di |
|--------|-------|----------|----------|----------|----------|--------|---------|
| kat. | % | % | % | % | % | % | % |
| 1(a) | 82,3 | 15,0 | 9,4 | 32,5 | 11,5 | 75,9 | 35,3 |
| 24 | 96,6 | 13,6 | 54,2 | 71,6 | 56,1 | 83,7 | 78,3 |
| 26 | 22,3 | 0,8 | 3,2 | 18,0 | 14,4 | 96,1 | 80 |

(a) srovnávací

Tabulka 21 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzá-
toru s kationty zinku - vzorek 11

| Vzorek | Konv. | m,p'-výt. | p,p'-výt. | Di/Konv. | p,p'-Sel. | p-Sel. | p,p'-/Di |
|--------|-------|-----------|-----------|----------|-----------|--------|----------|
| kat. | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 (a) | 93,6 | 35,4 | 12,8 | 59,8 | 13,6 | 26,7 | 22,8 |
| 48 | 85 | 29,1 | 23,1 | 64,3 | 27,2 | 47,6 | 42,3 |
| 49 | 98,6 | 17,8 | 62,9 | 84,5 | 63,8 | 65,9 | 75,5 |
| 50 | 97,1 | 16,0 | 61,4 | 83,8 | 63,3 | 66,8 | 75,5 |

(a) srovnávací

Výsledky analýzy reakční směsi plynovou chromatografií jsou uvedeny v tabulce 20. Srovnávací výsledky s katalyzátorem - vzorkem 1 za stejných reakčních podmínek jsou také naznačeny.

Příklad 23 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátorů s kationty zinku z příkladu 11

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor s kationty zinku vybraný z příkladu 11 (7.5 g nebo 5% váhy bifenylu) jsou uvedeny do kontaktu s propylénem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakční směsi plynovou chromatografií jsou uvedeny v tabulce 21. Srovnávací výsledky získané s katalyzátorem - vzorkem 1 za stejných reakčních podmínek jsou také naznačeny.

Příklad 24 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátorů s kationty vápníku z příkladu 14

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor s kationty vápníku vybraný z příkladu 14 (7,5 g nebo 5% váhy bifenylu) jsou uvedeny do styku s propylénem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů

po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakčních směsí plynovou chromatografií jsou udány v tabulce 22. Srovnávací výsledky získané se vzorkem 58 za stejných podmínek jsou označeny.

Příklad 25 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 15

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor s kationty vápníku z příkladu 15 (7,5 g nebo 5% váhy bifenyly) je uvedeno do styku s propylénem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakčních směsí plynovou chromatografií jsou dány v tabulce 23. Srovnávací výsledky získané s katalyzátorem - vzorkem 61 za stejných reakčních podmínek jsou také naznačeny.

Příklad 26 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátorů s kationty vápníku z příkladu 12

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor s kationty vápníku vybraný z příkladu 12 (7,5 g nebo 5% váhy bifenyly) jsou uvedeny do styku s propylenem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů

po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakční směsi plynovou chromatografií jsou uvedeny v tabulce 24.

Příklad 27 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 13

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor s kationty vápníku z příkladu 13 (7,5 g nebo 5% váhy bifenyly) jsou uvedeny do styku s propylénem při teplotě 250 °C za tlaku propylénu 0,8 x 10⁵ na pátou Pascalů po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu.

Tabulka 22 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátorů s kationty vápníku z příkladu 14

| Vzorek kat. | Konv. m, p'-výt. % | p, p'-výt. % | Di/Konv. % | p, p'-Sel. % | p-Sel. % | p, p'-/Di % | |
|-------------|--------------------|--------------|------------|--------------|----------|-------------|------|
| 58(a) | 86,5 | 20,2 | 6,8 | 46,5 | 23,4 | 25,0 | 16,8 |
| 59 | 92,2 | 20,4 | 35,2 | 64,5 | 38,2 | 51,9 | 59,1 |
| 60 | 39,7 | 1,4 | 8,4 | 27,2 | 21,2 | 71,0 | 77,9 |

(a) srovnávací

Tabulka 23 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 15

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 61(a) | 90,0 | 35,1 | 20,2 | 68,7 | 22,5 | 32,8 | 32,7 |
| 62 | 69,5 | 6,7 | 37,4 | 65,1 | 53,8 | 74,4 | 82,6 |

(a) srovnávací

Tabulka 24 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátorů s kationty vápníku z příkladu 12

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 51 | 78,2 | 8,3 | 45,3 | 69,6 | 57,9 | 75,8 | 83,1 |
| 52 | 77,7 | 6,6 | 48,0 | 71,5 | 61,8 | 78,2 | 86,4 |
| 53 | 76,2 | 6,2 | 47,4 | 71,4 | 62,3 | 78,4 | 87,1 |
| 54 | 83,6 | 12,9 | 48,4 | 74,6 | 57,9 | 70,55 | 77,5 |
| 55 | 92,5 | 14,2 | 60,2 | 82,0 | 65,1 | 71,7 | 79,4 |

Tabulka 25 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátoru s kationty vápníku z příkladu 13

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 56(a) | 93,6 | 28,3 | 26,1 | 64,5 | 27,9 | 38,4 | 43,2 |
| 57 | 73,2 | 8,5 | 29,7 | 54,1 | 40,5 | 68,4 | 74,9 |

(a) srovnávací

Výsledky analýzy reakčních směsí plynovou chromatografií jsou udány v tabulce 25. Srovnávací výsledky získané s katalyzátorem - vzorkem 56 za stejných reakčních podmínek jsou též naznačeny.

Příklad 28 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátorů s kationty vápníku z příkladu 16

1,1'-bifenyl (150 g) a katalyzátor s kationty vápníku vybraný z příkladu 16 (7,5 g nebo 5% váhy bifenyly) jsou uvedeny do styku s propylénem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu 0,8 x 10 na pátou Pascalů po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakčních směsí plynovou chromatografií jsou udány v tabulce 26. Srovnávací výsledky získané s katalyzátorem - vzorkem 1 za stej-

ných reakčních podmínek jsou také naznačeny.

Příklad 29 : Propylace 1,1'-bifenyly pomocí katalyzátoru obsahujícího sloučeniny vápníku z příkladu 17

1,1'-bifenyly (150 g) a katalyzátor obsahující sloučeniny vápníku z příkladu 17 (vzorek 65) (7,5 g nebo 5% váhy bifenyly) jsou uvedeny do styku s propylénem při teplotě 250 °C za přidaného tlaku propylénu $0,8 \times 10$ na pátou Pascalů po dobu 5 hodin v míchaném 600 ml Parrově tlakovém autoklávu. Výsledky analýzy reakčních směsí získané plynovou chromatografií jsou uvedeny v tabulce 27. Srovnávací výsledky získané s katalyzátorem - vzorkem 1 za stejných reakčních podmínek jsou též naznačeny.

Tabulka 26 : Propylace 1,1'-bifenyly pomocí katalyzátorů s kationty vápníku z příkladu 16

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 1 (a) | 93,6 | 35,4 | 12,8 | 59,8 | 13,6 | 26,7 | 22,8 |
| 63 | 96,3 | 44,6 | 17,6 | 74,7 | 18,3 | 27,0 | 24,5 |
| 64 | 17,4 | 0,4 | 4,0 | 26,0 | 22,8 | 83,3 | 87,6 |

(a) srovnávací

Tabulka 27 : Propylace 1,1'-bifenylu pomocí katalyzátoru obsahujícího sloučeniny vápníku z příkladu 17

| Vzorek kat. | Konv. % | m,p'-výt. % | p,p'-výt. % | Di/Konv. % | p,p'-Sel. % | p-Sel. % | p,p'-/Di % |
|-------------|---------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|------------|
| 1(a) | 93,6 | 35,4 | 12,8 | 59,8 | 13,6 | 26,7 | 22,8 |
| 65 | 56,9 | 5,9 | 25,4 | 55,9 | 44,8 | 83,3 | 80,0 |

(a) srovnávací

2560-92

| | |
|----------------------------------|------------|
| č.j. | 053180 |
| DOŠLO | 21. IX. 92 |
| ÚŘAD PRO VYVÁLEZY A OBJEVY | |
| PŘÍL. | |

1. Způsob selektivní alkylace polycyklických aromatických ~~derivátů~~ ^{sloučenin} reakcí polycyklických aromatických derivátů s alkylačním činidlem v přítomnosti katalyzátoru, kde tento katalyzátor je protonovaná forma mordenitu, která má atomový poměr Si/Al nejméně 5 : 1 a obsahuje navíc další sloučeniny kovů v molárním poměru kov(ve sloučenině kovu)/hliník nejméně 0,10 a která vykazuje sorpci bifenyly nejméně 0,05 g bifenyly na g katalyzátoru.

2. Způsob podle nároku 1, kde mordenit je nedealuminovaný velkoporézní mordenit.

3. Způsob podle nároku 1, kde mordenit je dealuminovaný velkoporézní mordenit.

4. Způsob podle nároku 1, kde mordenit je dealuminovaný maloporézní mordenit.

5. Způsob podle jednoho z nároků 3 nebo 4, kde mordenit má atomový poměr Si/Al mezi 30 : 1 a 200 : 1, přednostně mezi 60 : 1 a 150 : 1.

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, kde

mordenitový katalyzátor obsahuje sloučeniny kovů o molárním poměru kov(ve sloučenině kovu)/hliník mezi 0,10 a 0,85, přednostně mezi 0,20 a 0,70.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, kde kovem ve sloučenině kovu může být jakýkoli kov z 1., 2., 3., 4., 5., 6., 7., 8., 9., 10., 11., 12., 13., 14., 15. nebo 16. skupiny periodické tabulky prvků, nebo směs dvou nebo více zmíněných prvků.

8. Způsob podle nároku 7, v němž kovem ve sloučenině kovu je alkalický kov, kov alkalických zemin nebo kov 12. skupiny nebo jakákoli jejich směs.

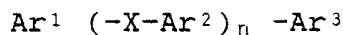
9. Způsob podle nároku 8, v němž sloučeninami kovu jsou kationty lithia, vápníku, hořčíku nebo zinku.

10. Způsob podle nároků 7, kde sloučeniny kovu byly do mordenitu zavedeny kationtovou výměnou nebo impregnací nebo jejich kombinací.

11. Způsob podle nároku 7, kde protonovaný nedealuminovaný velkoporézní mordenit obsahující sloučeniny kovů byl připraven částečnou náhradou alkalických kationtů protony úpravou s anorganickou nebo organickou kyselinou nebo jejich vodným roztokem.

12. Způsob podle nároku 7, kde je mordenit připraven z protonované nebo amoniové formy mordenitu úpravou zahrnující následující posloupnost kroků : (i) dealuminační krok provedený jednou nebo více kombinovanými hydrotermálními a kyselinovými úpravami a (ii) kationtová výměna provedená úpravou dealuminovaného mordenitu vodným roztokem vybraných ionizovatelných solí kovů nebo směsí solí těchto kovů, načež následuje sušení a též nepovinné žihání při teplotě mezi 300 °C a 900 °C.

13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12, kde polycyklický aromatický derivát je derivát odpovídající vzorci (I)



v němž Ar^1 může představovat nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu nebo nesubstituovanou nebo substituovanou kondenzovanou nebo nekondenzovanou polycyklickou aromatickou uhlovodíkovou skupinu,

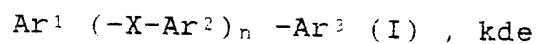
Ar^2 může představovat nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu,

Ar^3 může představovat atom vodíku nebo nesubstituovanou nebo substituovanou fenylovou skupinu,

X může chybět nebo představovat atom kyslíku, atom si-ry, karbonylovou skupinu, sulfonylovou skupinu nebo

alkylenovou skupinu $C_1 - C_4$,
n může být nula, jedna nebo dva, za předpokladu, že
když n je nula a Ar^1 je fenylová skupina, pak Ar^3 není
vodík, a kde fenylové skupiny v Ar^1 , Ar^2 a Ar^3 a kon-
denzovaná nebo nekondenzovaná polycyklická aromatická
uhlovodíková skupina v Ar^1 mohou být substituovány,
nezávisle na sobě, jedním nebo více substituenty vy-
branými z halogenu, hydroxyskupiny, alkoxykupiny C_1
- C_6 , alkoxykarbonylové skupiny $C_1 - C_4$ nebo alkylové
skupiny $C_1 - C_{20}$, jež sama může být substituována ha-
logenovým, hydroxylovým, alkoxylovým $C_1 - C_4$, karboxy-
lovým nebo alkoxykarbonylovým $C_1 - C_4$ radikálem, za
předpokladu, že jestliže Ar^1 a/nebo Ar^3 je fenylová
skupina nebo když Ar^1 je nekondenzovaný polycyklický
aromatický uhlovodík, pak nejméně jedna para-pozice je
nesubstituovaná a jestliže Ar^1 je kondenzovaná poly-
cyklická aromatická uhlovodíková skupina, pak nejméně
1 beta-pozice je nesubstituovaná.

14. Způsob podle nároku 13, v němž polycyklický
aromatický derivát je derivátem odpovídajícím vzorci



Ar^1 je nesubstituovaná nebo substituovaná fenylová
skupina nebo nesubstituovaná nebo substituovaná
1,1'-bifenylová skupina, para-terfenylová skupina,
naftylová skupina, fluorenylová skupina nebo anthrace-

nylová skupina,

Ar² je nesubstituovaná nebo substituovaná fenylová skupina,

Ar³ je atom vodíku nebo nesubstituovaná fenylová skupina,

X může chybět nebo představovat atom kyslíku, atom si-
ry, karbonylovou skupinu, sulfonylovou skupinu nebo
alkylenovou skupinu C₁ - C₄,

n může být nula, jedna nebo dva, s podmínkou, že když
n je nula a Ar¹ je fenylová skupina, pak Ar³ není vo-
dík.

15. Způsob podle nároku 14, kde polycyklickým aro-
matickým derivátem je 1,1'-bifenyl nebo p-terfenyl ne-
bo naftalen nebo difenylether nebo 1,4-difenoxybenzen.

16. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 15,
v němž alkylačním činidlem je alken C₂ - C₂₀, polyole-
fin C₂ - C₂₀, cykloalken C₄ - C₇, alkanol C₁ - C₂₀,
alkylhalid C₁ - C₂₀ nebo alkyl (monocyklický nebo po-
lycyklický) aromatický uhlovodíkový derivát C₁ - C₂₀.

17. Způsob podle nároku 16, kde alkylačním činidlem
je alken C₃ - C₄ nebo alkylhalid C₁ - C₄ nebo alkanol
C₁ - C₄.

18. Způsob podle nároku 17, kde alkylačním činidlem je propen.

19. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 18, který je postupem pro selektivní para-dialkylaci.

20. Užití mordenitového katalyzátoru, jak je definováno v kterémkoliv z nároků 1 až 12 pro selektivní alkylaci polycyklických aromatických derivátů definovaných v kterémkoliv z nároků 13 až 15.

21. Užití mordenitového katalyzátoru, jak je definováno v kterémkoliv z nároků 1 až 12, pro selektivní dialkylaci polycyklických aromatických derivátů, definovaných v kterémkoliv z nároků 14 nebo 15, propenem.