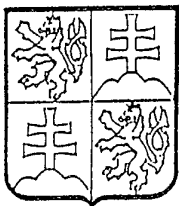


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 277225

(21) Číslo přihlášky : 2722-90
(22) Přihlášeno : 01.06.90
(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 15.04.92
(47) Uděleno : 26.10.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 15/00

B 01 J 20/16

(73) Majitel patentu : MOBIL OIL CORPORATION, Fairfax, Virginia, US

(72) Původce vynálezu : Kushnerick John Douglas, Boothwyn, Pennsylvania, US; Le Ngoc Quang, Chery Hill, New Jersey, US; Marler David Owen, Deptford, New Jersey, US; McWilliams John Paul, Woodbury, New Jersey, US; Rubin Mae Koenig, Bala Cynwyd, Pennsylvania, US; Shim Joosup, Wenonah, New Jersey, US; Smith Charles Morris, Princeton, New Jersey, US; Wong Stephen Sui Fai, Medford, New Jersey, US

(54) Název vynálezu : Způsob alkylace aromatické sloučeniny

(57) Anotace :

Způsob alkylace aromatické sloučeniny zahrnující kontakt aromatické sloučeniny s alespoň jedním alkylačním činidlem za přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje syntetický porézní krystalický zeolit, mající následující difrakční čáry:

Tabulka I

Interplanární d-vzdálenost	relativní intenzita, I/I ₀ x 100
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS

Vynález se týká způsobu výroby alkylovaných aromatických sloučenin, který využívá porézní krystalické zeolity jako katalyzátory alkylace.

O zeolitech, jak přírodních tak syntetických bylo v minulosti prokázáno, že mají katalytické vlastnosti pro různé typy konverzí uhlovodíků. Určité zeolitové materiály jsou uspořádané, porézní krystalické aluminosilikáty, mající určitou krystalickou strukturu definovanou difrakcí rentgenových paprsků, ve které je velký počet menších dutin, které mohou být vzájemně propojeny množstvím menších kanálů nebo porů. Tyto dutiny a pory mají jednotnou velikost ve specifických zeolitických materiálech. Protože rozměry těchto porů jsou vhodné pro adsorpci molekul určitých velikostí a nepřijímání materiálů větších velikostí, jsou tyto materiály známy jako "molekulová síta" a jsou využívány ve značném množství způsobů, kde jsou tyto vlastnosti žádoucí. Taková molekulová síta, jak přírodní tak syntetická, zahrnují značnou šíři krystalických silikátů, obsahujících kladný iont. Tyto silikáty mohou být popsány jako tuhé trojrozměrné struktury SiO_4 a oxidu prvku skupiny IIIA periodické tabulky prvků, např. AlO_4 , ve kterých jsou tetraedry zesítěny sdílením atomů kyslíku, čímž je poměr celkového obsahu prvku skupiny IIIA, např. hliníku a atomů křemíku k atomům kyslíku 1:2. Elektrovalence tetraedru, obsahujícího prvek skupiny IIIA, např. hliník, je vyvážena inkluzí kationtu do krystalu, například kationtu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. To může být vyjádřeno poměrem prvku skupiny IIIA, např. hliníku, k počtu různých kationtů, jako je $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, Na , K nebo Li , který je roven jednotce. Jeden typ kationtu může být zaměněn za jiný buď úplně nebo částečně různými běžnými technikami pro výměnu iontů.

Tyto techniky vedly ke tvorbě značného množství syntetických zeolitů. Mnohé tyto zeolity byly označeny písmenem nebo jinými obvyklými symboly, jako například zeolit Z (US patent č. 2882243), zeolit X (US patent č. 2882244), zeolit Y (US patent č. 3130007), zeolit ZK-5 (US patent č. 3247195), zeolit ZK-4 (US patent č. 3314752), zeolit ZSM (US patent č. 3702886), zeolit ZSM-11 (US patent č. 3709979), zeolit ZSM-12 (US patent č. 3832449), zeolit ZSM-20 (US patent č. 3972983), zeolit ZSM-35 (US patent č. 4016245) a zeolit ZSM-23 (US patent č. 4076842).

Poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v uvedených zeolitech se často mění. Například zeolit X může být syntetizován s poměry $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2 do 3; zeolit Y od 3 do 6. V těchto zeolitech není horní hranice poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ omezena. ZSM-5 je jedním takovým příkladem, kde poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je alespoň 5 až do hranic současných analytických měřících technik. US patent č. 3941871 (Re. 29948) popisuje porézní krystalický silikát vyrobený z reakční směsi neobsahující v receptuře specificky přidávaný oxid hlinitý a vykazující rentgenový difrakční diagram charakteristický pro ZSM-5. US patenty č. 4061724, 4073865 a 4104294 popisují krystalické silikáty s různým obsahem oxidu hlinitého a kovů.

Alkylace je jednou z nejdůležitějších a nejvyužívanějších reakcí uhlovodíků. Jako katalyzátory mohou být použity Lewisovy a Bronstedovy kyseliny, zahrnující velké množství přírodních a syntetických zeolitů. V oboru je známa alkylace aromatických uhlovodíkových sloučenin, využívající určité krystalické zeolitové katalyzátory. Například US patent č. 3251897 popisuje alkylaci v kapalně fázi za přítomnosti krystalických aluminosilikátů jako je faujasit, heulandit, klinoptilolit, mordenit, dachiardit, zeolit X a zeolit Y.

US patenty č. 3651120 a 3641177 popisují způsob alkylace v kapalně fázi aromatických uhlovodíků olefiny za přítomnosti určitých zeolitů.

US patenty č. 3751504 a 3751506 popisují alkylaci v parní fázi aromatických uhlovodíků olefiny za přítomnosti specifického zeolitového katalyzátoru.

US patenty č. 3755483 a 4393262 popisují reakci v plynné fázi propylenu s benzenem za přítomnosti zeolitu ZSM-12, za vzniku isopropylbenzenu.

US patent č. 4469908 popisuje alkylaci aromatických uhlovodíků s alkylačním činidlem s relativně krátkým řetězcem, majícím od 1 do 5 atomů uhlíku, používající jako katalyzátor alkylace ZSM-12.

US patent č. 4283573 popisuje způsob přípravy alkylfenolů s relativně dlouhým řetězcem, alkylací fenolu alkylačním činidlem s relativně dlouhým řetězcem, obsahujícím jednu nebo více vhodných alkylových skupin délky alespoň 5 atomů uhlíku, který jako katalyzátor používá zeolit jako je kankrinit, gmelinit, mordenit, offretit nebo ZSM-12.

Vynález spočívá ve způsobu alkylace aromatické sloučeniny alespoň jedním alkylačním činidlem za přítomnosti alkylačního katalyzátoru, kterým je syntetický porézní krystalický zeolit mající difrakční diagram rentgenových paprsků, který má hodnoty v podstatě uvedené v tabulce I tohoto popisu.

Výraz "aromatický" se týká alkylovatelných sloučenin, které v souladu se známým oborem techniky, zahrnují substituované a nesubstituované mono- a polyjaderné sloučeniny. Jsou také vhodné sloučeniny aromatického charakteru, které obsahují heteroatom, pokud nepůsobí jako katalyzátorový jed za zvolených reakčních podmínek.

Substituované aromatické sloučeniny, které mohou být alkylovány, musí obsahovat alespoň jeden atom vodíku přímo vázaný na aromatické jádro. Aromatické kruhy mohou být substituovány jednou nebo více alkylovými, arylovými, alkoxylovými, aryloxylovými, hydroxylovými, cykloalkylovými, halogenovými a/nebo jinými skupinami, které neinterferují s alkylační reakcí. Ve výhodném provedení je aromatickou sloučeninou fenolová sloučenina.

Vhodné aromatické uhlovodíky zahrnují benzen, toluen, xylen, naftalen, antracen, naftacen, perylen, koronen a fenantren.

Obecně obsahují alkylové skupiny, které mohou být přítomny jako substituenty na aromatické sloučenině od jednoho do dvaceti dvou atomů uhlíku a výhodně od jednoho do osmi atomů uhlíku a nejvýhodněji od jednoho do čtyř atomů uhlíku.

Vhodné alkylem substituované aromatické sloučeniny zahrnují toluen, xylen, isopropylbenzen, normální propylbenzen, alfa-methylnaftalen, ethylbenzen, kumen, mesitylen, duren, p-cymen, butylbenzen, pseudokumen, o-diethylbenzen, m-diethylbenzen, p-diethylbenzen, isoamylbenzen, isohexylbenzen, pentaethylbenzen, pentamethylbenzen, 1,2,3,4-tetraethylbenzen, 1,2,3,5-tetramethylbenzen, 1,2,4-triethylbenzen, 1,2,3-trimethylbenzen, m-butyltoluen, p-butyltoluen, 3,5-diethyltoluen, o-ethyltoluen, m-propyltoluen, 4-ethyl-m-xylen, dimethylnaftaleny, ethylnaftalen, 2,3-dimethylantracen, 9-ethylantracen, 2-methylantracen, o-methylantracen, 9,10-dimethylfenantren a 3-methyl-fenantren. Alkyl-aromatické uhlovodíky vyšší molekulové hmotnosti mohou být také použity jako výchozí materiál a zahrnují aromatické uhlovodíky získané alkylací aromatických uhlovodíků oligomery olefinů. Takové produkty jsou často v oboru označovány jak alkyláty a zahrnují hexylbenzen, nonylbenzen, dodecylbenzen, pentadecylbenzen, hexyltoluen, nonyltoluen, dodecyltoluen a pentadecyltoluen. Velmi často se alkylát získá jako vysokovroucí frakce, ve které se alkylové skupiny připojené k aromatickému jádru mění od C_6 do C_{12} .

Reformát obsahující v podstatě benzen, toluen a/nebo xylen je zvláště vhodnou výchozí surovinou pro alkylační proces podle vynálezu.

Vhodné alkylovatelné fenolové sloučeniny zahrnují methylfenoly (kresoly), dimethylfenoly (xylenoly), ethyl, propyl a butylfenoly, halogenfenoly (např. chlor a brom), alkylhalogenfenoly, alkoxyfenoly, dihydroxybenzeny (např. hydrochinon, katechol, resorcinol) a hydroxylované spojené kruhové systémy, např. naftoly, antranoly a fenantranoly.

V provedení podle vynálezu je alkylačním činidlem organická sloučenina mající alespoň jednu přístupnou alkylační skupinu schopnou reakce a alkylovatelnou aromatickou sloučeninou a obsahující od 1 do 5 atomů uhlíku. Příklady vhodných alkylačních činidel jsou C_2 - C_5 olefiny jako je ethylen, propylen, buteny a penteny, alkoholy (zahrnující monoalkoholy, dialkoholy, trialkoholy atd.) jako je methanol, ethanol, propanoly, butanoly a pentanoly, aldehydy jako je formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd a n-valeraldehyd, alkylhalogenidy jako je methylchlorid, ethylchlorid, propylchloridy, butylchloridy a pentylchloridy.

Směsi lehkých olefinů jsou zvláště vhodnými alkylačními činidly v jednom provedení podle vynálezu. V souladu s tím jsou zvláště vhodnými alkylačními činidly směsi ethyleny, propyleny, butenů a/nebo pentenů, které jsou hlavními složkami různých rafinačních proudů, např. topného plynu, plynárenského odpadního plynu obsahujícího ethylen, propylen atd., odpadního plynu z krakování nafty obsahujícího lehké olefiny a rafinačního PCC

propan/propylenového proudu. Například typický PCC proud lehkých olefinů vykazuje následující složení:

	hmota %	mol. %
ethan	3,3	5,1
ethylen	0,7	1,2
propan	14,5	15,3
propylen	42,5	46,8
isobutan	12,9	10,3
n-butan	3,3	2,6
buteny	22,1	18,32
pentany	0,7	0,4

V jednom provedení podle předloženého vynálezu zahrnují vhodné produkty, které mohou být způsobem podle tohoto vynálezu získány, ethylbenzen a kumen (alkylací benzenu ethylenem a popřípadě propylenem) a alkylovaný reformát (alkylací reformátu topným plynem nebo jiným zdrojem lehkých uhlovodíků). V případě alkylace benzenu za vzniku ethylbenzenu nebo kumenu bylo zjištěno, že způsob podle vynálezu vede ke tvorbě méně než 500 ppm xylenového vedlejšího produktu.

V dalším provedení podle předloženého vynálezu je alkylačním činidlem alifatická nebo aromatická organická sloučenina s jednou nebo více použitelnými alkylačními alifatickými skupinami majícími alespoň 6 atomů uhlíku, výhodně alespoň 8 a zvláště výhodně alespoň 12 atomů uhlíku. Příklady vhodných alkylačních činidel jsou olefiny jako je hexen/y/, hepteny, okteny, noneny, deceny, undeceny a dodeceny; alkoholy jako jsou hexanoly, heptanoly, oktanoly, nonanoly, dekanoly, undekanoly a dodekanoly; a alkylhalogenidy jako jsou hexylchloridy, oktylchloridy a dodecylchloridy. Použitelné jsou rovněž rozvětvené alkylační činidla, zejména oligomerované olefiny jako jsou trimery, tetramery a pentamery lehkých olefinů jako je ethylen, propylen a butelyny. Typickými produkty tohoto dalšího provedení, zejména kde výchozí surovinou jsou benzen, toluen, xylén a nebo naftalen, jsou aromatická maziva nízkého bodu tuhnutí a bodu zákalu, vysoké viskozity a dobré tepelné a oxidační stability. Jestliže je výchozí surovinou fenol, mohou být získány alkylfenoly s dlouhým řetězcem, vhodné při výrobě syntetických detergentů.

V kalcinované formě má porézní krystalický zeolit použitý jako katalyzátor v alkylačním procesu podle vynálezu difrakční diagram rentgenových paprsků zahrnující čáry uvedené v tabulce I dále:

Tabulka I

Interplanární d-vzdálenosti (Å)	Relativní intenzita, T/I ₀ x100
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS

specifičtěji čáry uvedené v tabulce II dále:

Tabulka II

<u>Interplanární d-vzdálenosti (A)</u>	<u>Relativní intenzita, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS

a ještě specifičtěji čáry uvedené v tabulce III dále:

Tabulka III

<u>Interplanární d-vzdálenost (A)</u>	<u>Relativní intenzita, I/I₀ x 100</u>
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,92 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W

Nejspecifičtěji má kalcinovaný zeolit difrakční diagram rentgenových paprsků, který obsahuje čáry uvedené dále v tabulce IV:

Tabulka IV

<u>Interplanární d-vzdálenost (A)</u>	<u>Relativní intenzita, I/I₀ x 100</u>
30,00 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W

Tabulka IV /pokračování/

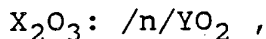
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,92 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W

Tyto hodnoty byly stanoveny standardními technikami. Záření bylo K-alfa dublet mědi a byl použit difraktometr opatřený scintilačním počítačem s připojeným počítačem. Výšky píků, I, a poloha jako funkce 2 theta, kde theta je Braggův úhel, byly stanoveny použitím algoritmů počítače spojeného s difraktometrem. Z toho byly stanoveny relativní intenzity, 100 I/I₀, kde I₀ je intenzita nejsilnější čáry nebo píku a d (poz.) interplanární vzdálenost v Angstromových jednotkách (Å), odpovídající zaznamenaným čarám. V Tabulkách I-IV jsou relativní intenzity udávány symboly W = slabý, M = střední, S = silný a VS = velmi silný. Jako intenzity mohou být označeny následovně:

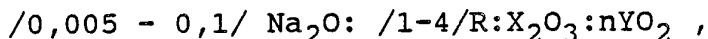
W = 0 až 20
M = 20 až 40
S = 40 až 60
VS = 60 až 100

Difrakční diagramy rentgenových paprsků jsou charakteristické pro všechny druhy zeolitů. Sodná forma jakož i další kationtové formy vykazují v podstatě stejné diagramy s některými malými změnami v interplanárních vzdálenostech a změnami v relativní intenzitě. Další malé variace mohou vzniknout v závislosti na molálním poměru Y k X, např. křemík ke hliníku, v jednotlivých vzorcích jakož i na stupni jejich tepelného zpracování.

Syntetické porézní krystalické zeolity používané jako katalyzátor v alkylačním způsobu podle předloženého vynálezu mají obecně složení, které odpovídá následujícímu vztahu:



kde X je trojmocný prvek jako je hliník, bor, železo a/nebo galium, výhodně hliník, Y je čtyřmocný prvek jako je křemík a/nebo germanium, výhodně křemík a n má hodnotu alespoň 10, výhodně od 10 do 150, zvláště výhodně od 10 do 60 a ještě výhodněji od 20 do 40. V as-syntetické formě má zeolit vzorec, jako bezvodý a vyjádřený v molech oxidů na n mol YO_2 :



kde R je organická složka. Na a R složky jsou asociovány se zeolitem jako výsledek jejich přítomnosti během krystalizace a jsou snadno odstranitelné post-krystalizačními postupy, které jsou dále detailněji popsány.

Zeolit používaný ve vynálezu je tepelně stabilní a vykazuje vysoký plošný povrch (větší než $400 \text{ m}^2/\text{gm}$ měřeno BET /Brunauer, Emmet a Teller/ testem) a neobyčejně velkou sorpční kapacitu ve srovnání s podobnými krystalickými strukturami. Zejména zeolit vykazuje rovnovážné sorpční kapacity větší než 4,5 hmot. %, obvykle větší než 7 hmot. % pro páru cyklohexanu a větší než 10 hmot. % pro páru n-hexanu a běžně větší než 10 hmot. % pro vodní páru. Jak je zřejmé z výše uvedeného vzorce, přítomný zeolit je syntetizován téměř prostý kationtů Na. Může proto být použit jako alkylační katalyzátor s aktivitou kyseliny bez výměnného stupně. Je-li to požadováno, mohou být originální kationty sodíku v as-syntetizovaném materiálu nahrazeny technikami známými v oboru, alespoň z části, výměnou iontů za jiné kationty. Výhodné vyměňované kationty zahrnují ionty, kovů, ionty vodíku, prekursorů vodíku např. amoniové ionty a jejich směsi. Zvláště výhodnými kationty jsou ty, které mění podle požadavků účinnost katalyzátoru pro alkylaci. Tyto zahrnují vodík, kovy vzácných zemin a kovy skupin IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB a VIII periodické tabulky prvků.

Před použitím jako katalyzátor alkylace, by měl zeolit být tepelně zpracován pro odstranění části nebo všech jakýchkoliv organických složek, které v něm jsou přítomny.

Zeolitový alkylační katalyzátor, který je zde použit může být také užit v těsné kombinaci s hydrogenační složkou jako je wolfram, vanad, molybden, rhenium, nikl, kobalt, chrom, mangan nebo vzácné kovy jako je platina nebo paladium, u kterých je splněna funkce hydrogenace-dehydrogenace. Taková komponenta může být zavedena do katalyzátorové kompozice kokrystalizací, vyměněna v kompozici do obsahu prvku skupiny IIIA, např. hliníku, je ve struktuře, je do ní impregnován nebo těsně do ní fyzikálně přimísen. Taková složka může být impregnována do nebo na zeolit jako například v případě platiny, zpracováním zeolitu s roztokem, obsahujícím iont platinového kovu. Vhodné platinové sloučeniny zahrnují chlorplatičitou kyselinu, chlorid platnatý a různé sloučeniny obsahující komplex platinaminu.

Před použitím v alkylačním postupu podle předloženého vynálezu by měly být zeolitové krystaly dehydratovány, alespoň

částečně. Toto je možno provést zahříváním zeolitu na teplotu v rozmezí od 200 °C do 595 °C v atmosféře jako je vzduch, dusík atd. a za tlaku atmosférického, vyššího nebo nižšího než je tlak atmosférický, po dobu mezi 30 minutami a 48 hodinami. Dehydratace může být také provedena při teplotě místnosti pouze umístěním krystalického materiálu do vakua, ale je nutná delší doba pro dosažení dostatečné dehydratace.

Zeolit používaný v předloženém způsobu může být připraven z reakční směsi obsahující zdroje alkalických kovů a kovů alkalických zemin (M), např. sodíku nebo draslíku, ve formě kationtu, oxid trojmocného prvku X, např. hliníku, oxid čtyřmocného prvku Y, např. křemíku, organické (R) řídící činidlo, hexamethylenimin a vodu. Uvedená reakční směs má složení udávané v molárních poměrech oxidů, v následujících rozmezích:

Reaktanty	vhodně	výhodně
YO_2/X_2O_3	10 - 60	10 - 40
H_2O/YO_2	5 - 100	10 - 50
OH^-/YO_2	0,01 - 1,0	0,1 - 0,5
M/YO_2	0,01 - 2,0	0,1 - 1,0
R/YO_2	0,05 - 1,0	0,1 - 0,5

Ve výhodné syntetické metodě obsahuje reaktant YO_2 podstatné množství pevného YO_2 , např. alespoň asi 30 hmot. % pevného YO_2 . Jestliže YO_2 je oxid křemičitý, použití zdroje oxidu křemičitého, obsahujícího alespoň 30 % hmot. pevného oxidu křemičitého, např. Ultrasilu (srážený, postřikem sušený oxid křemičitý, obsahující 90 % hmot. oxidu křemičitého (nebo HiSilu) srážený hydratovaný SiO_2 , obsahující 87 % hmot. oxidu křemičitého, 6 % hmot. volné H_2O a 4,5 % hmot. vázané H_2O hydratací a mající velikost částic 0,02 μm) podporuje tvorbu krystalů z výše uvedené směsi. Jestliže se použije jiný zdroj oxidu křemíku, např. Q-Brand (silikát sodný, obsahující 28 % hmot. SiO_2 , 8,9 % hmot. Na_2O a 62,3 % hmot. H_2O) může krystalizace vést k menšímu množství požadovaného zeolitu a mohou vzniknout nečistoty tvořené jinými krystalickými strukturami, např. ZSM-12. Proto výhodně obsahuje zdroj YO_2 např. oxidu křemičitého, alespoň 30 % hmot. pevného YO_2 , např. oxidu křemičitého a výhodněji alespoň 40 % hmot. pevného YO_2 , např. oxidu křemičitého.

Krystalizace požadovaného zeolitu může být provedena buď za statických podmínek nebo za míchání ve vhodné reakční nádobě jako je např. polypropylenová nádoba nebo teflonem vyložené nebo nerezové autoklávy. Krystalizace se obecně provádí při teplotě od 80 °C do 225 °C po dobu 25 hodin až 60 dnů. Krystaly se pak oddělí od tekutiny a izolují.

Krystalizace se provádí za přítomnosti alespoň 0,01 procenta, výhodně 0,10 procenta a ještě výhodněji 1 procenta očkovacích

krystalů, vztaženo na celkovou hmotnost krystalického produktu.

Před použitím ve způsobu podle vynálezu se výsledný zeolit výhodně kombinuje s dalším materiálem, který je odolný vůči teplotě a dalším podmínkám použitým v alkylačním postupu podle vynálezu. Takové materiály zahrnují aktivní a neaktivní materiály a syntetické nebo přírodní zeolity jakož i anorganické materiály jako jsou hlinky, oxid křemičitý a/nebo oxidy kovů, jako je oxid hlinitý. Tyto mohou být buď přírodního původu nebo ve formě gelovitých sraženin nebo gelů obsahujících směsi oxidu křemičitého a oxidy kovů. Použití materiálu v kombinaci s instantním zeolitem, tj. spojení s ním nebo přítomnost během jeho syntézy, který je sám katalyticky aktivní, může měnit konverzi a/nebo selektivitu katalyzátoru. Inaktivní materiály výhodně slouží jako ředidla pro kontrolu konverze tak, že alkylační produkty mohou být získány ekonomicky a řádně bez použití dalších zařízení pro řízení rychlosti reakce. Tyto materiály mohou být inkorporovány do přírodních hlinek, např. bentonitu a kaolinu, pro zlepšení pevnosti katalyzátoru vůči drcení za podmínek běžných alkylačních operací. Tyto materiály, tj. hlinky, oxidy atd. působí jako pojiva pro katalyzátor. Je žádoucí připravit katalyzátor, který má dobrou odolnost vůči drcení, protože při komerčním použití je žádoucí katalyzátor chránit před rozpadem na práškovitý materiál. Tato hlinková pojiva se běžně používají pouze pro zlepšení odolnosti katalyzátoru vůči rozmělnění.

Přírodní hlinky, které mohou být použity jako kompozity s instantní látkou, zahrnují montmorillonitové a kaolinové typy hlinek, tyto typy zahrnují subbentonity a kaoliny obchodně označované jako Dixie, McNamee, hlinky Georgia a Florida nebo další, ve kterých je hlavní minerálovou složkou halloysit, kaolinit, dickit, nacrit nebo anauxit. Tyto hlinky mohou být použity v surovém stavu jako vytěžené nebo zpracované kalcinací, zpracováním s kyselinou nebo chemicky modifikované. Pojiva vhodná pro použití se zeolitem zahrnují také anorganické oxidy, zejména oxid hlinitý.

Jako přísadu k výše uvedeným materiálům, může předložený zeolit obsahovat porézní matricový materiál jako je oxid křemičitý-oxid hlinitý, oxid křemičitý-oxid hořečnatý, oxid křemičitý-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-oxid thoričitý, oxid křemičitý-oxid berylnatý, oxid křemičitý-oxid titaničitý jakož i ternární kompozice jako je oxid křemičitý-oxid hlinitý-oxid thoričitý, oxid křemičitý-oxid hlinitý-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-oxid hlinitý-oxid hořečnatý a oxid křemičitý-oxid hořečnatý-oxid zirkoničitý. Může být také výhodné poskytnout alespoň část uvedeného matricového materiálu v kaloidní formě pro usnadnění extruze pojeného katalyzátorové složky (složek).

Poměr podílu zeolitu a anorganické oxidové matrice je značně proměnlivý, s obsahem zeolitu v rozsahu od 1 do 90 % hmotnosti a výhodně, zejména když kompozit je připraven ve formě kuliček, v rozmezí od 2 do 80 procent hmotnosti kompozitu.

Stabilita katalyzátoru alkylace podle předloženého vynálezu může být zvýšena propařováním, které se běžně provádí kontaktováním zeolitu s 5 až 100 % páry při teplotě nejméně 300 °C (výhodně

300 až 650 °C) po dobu alespoň jedné hodiny (výhodně 1 až 200 hodin) při tlaku 101 až 2 500 kPa. Ve zvláště výhodném provedení se katalyzátor připraví propařením se 75 až 100 % páry při 315 až 540 °C a atmosférickém tlaku po dobu 1 až 25 hodin.

Alkylační proces podle předloženého vynálezu se obecně provádí při teplotě od 0 °C a 500 °C, výhodně 50 °C až 400 °C, nejvýhodněji 100 až 350 °C, tlaku 20 až 25 350 kPa, výhodně 100 až 2 550 kPa, molárním poměru alkylované aromatické sloučeniny k alkylačnímu činidlu od 0,1:1 do 50:1, výhodně 0,5:1 až 10:1 a hmotnostním hodinovým průtokem suroviny (WHSV) od 0,1 do 500, výhodně od 0,5 do 100, WHSV je vztažena na celkovou hmotnost aktivního katalyzátoru (a pojiva, jestliže je přítomno).

Alkylační proces podle předloženého vynálezu může být prováděn vsázkovým způsobem, semikontinuálním způsobem nebo jako kontinuální operace za použití pevného, fluidizovaného katalyzátoru nebo katalyzátoru s pohyblivým ložem.

Předložený vynález je dále blíže objasněn v příkladech a připojených obrázcích, ve kterých:

Obr. 1 až 5 představují diagramy difrakce rentgenových paprsků v kalcinovaných krystalických materiálech vyrobených v příkladech 1,3,4,5 a 7 a

obr. 6 až 10 jsou grafickým znázorněním průběhu údajů z příkladu 15.

V příkladech, kdykoliv jsou uvedena sorpční data pro porovnání sorpčních kapacit vody, cyklohexanu a/nebo n-hexanu, byly hodnoty rovnovážné adsorpce stanoveny následovně:

Zvážený vzorek kalcinovaného adsorbentu byl uveden ve styk s požadovanou čistou parou v absorpční komoře, evakuované na méně než 1 mm Hg a uveden do styku s 1,6 kPa vodní páry nebo 5,3 kPa n-hexanu nebo 5,3 kPa cyklohexanové páry, tlaky jsou menší než rovnovážný tlak pára-kapalina příslušného adsorbátu při 90 °C. Tlak byl udržován konstantní (a asi $\pm 0,5$ mm Hg) přidáváním páry adsorbátu řízeným manostatem během adsorpční periody, která nepřesáhne 8 hodin. Jak se adsorbát adsorbuje zeolitem, snížením tlaku se otevře manostatem ventil, který umožní vstup většího množství páry adsorbátu do komory pro udržení výše uvedených tlaků. Sorpce je ukončena, když změna tlaku není dostatečná pro aktivaci manostatu. Zvýšení hmotnosti je počítáno jako adsorpční kapacita vzorku v g/100 g kalcinovaného adsorbentu. Zelit použitý ve způsobu podle vynálezu vykazuje rovnovážné adsorpční hodnoty větší než 4,5 % hmot., obvykle větší než 7 % hmot. pro cyklohexanovou páru a vyšší než 10 % hmot. pro n-hexanovou páru a běžně vyšší než 10 % hmot. pro vodní páru.

Pokud je zkoušena alfa-hodnota, je třeba uvést, že alfa-hodnota je přibližným údajem o katalytické krakovací aktivitě katalyzátoru v porovnání se standardním katalyzátorem a udává relativní rychlostní konstantu (rychlost konverze normálního hexanu na objem katalyzátoru za jednotku času). Je založena na aktivitě vysoce aktivního krakovacího katalyzátoru oxid

křemičitý-oxid hlinitý, hodnoceného jako alfa 1 (rychlostní konstanta = $0,016 \text{ s}^{-1}$). Alfa test, který byl použit, je popsán v J. Catalysis, 61, str. 300 až 306 (1980).

Příklad 1

1 díl hlinitanu sodného ($43,5 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $32,2 \% \text{ Na}_2\text{O}$, $25,6 \% \text{ H}_2\text{O}$) se rozpustí v roztoku obsahujícím 1 díl 50% roztoku hydroxidu sodného a 103,13 dílů vody. K této směsi se přidá hexamethylenimin. Výsledný roztok se přidá k 8,55 dílům Ultrasilu, sráženého, postříkem sušeného oxidu křemičitého (asi $90 \% \text{ SiO}_2$).

Reakční směs má následující složení, v mol. poměrech:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,0$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44,9$$

$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,18$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,35$$

kde R je hexamethylenimin.

Směs se nechá krystalizovat v reaktoru z nerezové oceli za míchání při 150°C po dobu 7 dní. Krystalický produkt se odfiltruje, promyje se vodou a suší při 120°C . Po 20 hodinách kalcinace při 538°C , obsahuje difrakční diagram rentgenových paprsků obsahuje hlavní čáry uvedené v tabulce V. Obr. 1 představuje difrakční diagram rentgenových paprsků kalcinovaného produktu. Sorpční kapacity kalcinovaného materiálu byly zjištěny tak, jak jsou dále uvedeny:

H_2O	15,2 % hmot.
cyklohexan	14,6 % hmot.
n-hexan	16,7 % hmot.

Plocha povrchu kalcinovaného krystalického materiálu byla naměřena $494 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chemické složení nekalcinovaného materiálu bylo stanoveno následovně:

složka	% hmotn.
SiO_2	66,9
Al_2O_3	5,40
Na	0,03
N	2,27
popel	76,3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mol.poměr -	21,1

Tabulka V

Stupně 2-theta	interplanární d-vzdálenosti (Å)	I/I ₀
2,80	31,55	25
4,02	21,98	10
7,10	12,45	96
7,95	11,12	47
10,00	8,85	51
12,90	6,86	11
14,34	6,18	42
14,72	6,02	15
15,90	5,57	20
17,81	4,98	5
20,20	4,40	20
20,91	4,25	5
21,59	4,12	20
21,92	4,06	13
22,67	3,92	30
23,70	3,75	13
24,97	3,57	15
25,01	3,56	20
26,00	3,43	100
26,69	3,31	14
27,75	3,21	15
28,52	3,13	10
29,01	3,08	5
29,71	3,01	5
31,61	2,830	5
32,21	2,779	5
33,35	2,687	5
34,61	2,592	5

Příklad 2

Část kalcinovaného krystalického produktu z příkladu 1 byla testována v alfa-testu a bylo zjištěno, že má alfa-hodnotu 224.

Příklady 3 až 5

Byly připraveny tři oddělené syntézní reakční směsi, jejichž složení je uvedeno v tabulce VI. Směsi byly připraveny z hlinitanu sodného, hydroxidu sodného, Ultrasilu, hexamethyleniminu (R) a vody. Směsi byly udržovány při 150 °C, 143 °C a 150 °C po dobu 7,8 a 6 dnů v autoklávech z nerezové oceli při autogenním tlaku. Pevná látka byla oddělena od nezreagovaných složek filtrací a pak byla promyta vodou, pak následovalo sušení při 120 °C. Získané krystaly byly podrobeny analýzám difrakce rentgenových paprsků, sorpci, stanovení plošného povrchu a chemickým analýzám. Výsledky sorpční analýzy, stanovení plošného povrchu a chemické analýzy jsou uvedeny v tabulce VI a difrakční diagramy rentgenových paprsků jsou uvedeny na obr. 2,3 a 4. Sorpce a plošný povrch byly měřeny u kalcinovaného produktu.

Tabulka VI

Příklad	3	4	5
syntézní směs, mol. poměry			
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	30,0	30,0	30,0
OH^-/SiO_2	0,18	0,18	0,18
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	19,4	19,4	44,9
Na/SiO_2	0,18	0,18	0,18
R/SiO_2	0,35	0,35	0,35
Složení produktu, hmotn. %			
SiO_2	64,3	68,5	74,5
Al_2O_3	4,85	5,58	4,87
Na	0,08	0,05	0,01
N	2,40	2,33	2,12
popel	77,1	77,3	78,2
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mol. poměr	22,5	20,9	26,0
adsorpce, hmotn. %			
H_2O	14,9	13,6	14,6
cyklohexan	12,5	12,2	13,6
n-hexan	14,6	16,2	19,0
specifický povrch, m^2/g	481	492	487

Příklad 6

Vzorky kalcinovaných (538 °C po 3 hodiny) krystalických silikátových produktů z příkladů 3,4 a 5 byly testovány v alfa-testu a byly zjištěny alfa-hodnoty 227, 180 a 187.

Příklad 7

Pro doložení další přípravy zeolitu bylo 4,49 dílů hexamethyleniminu přidáno k roztoku obsahujícímu 1 díl hlinitanu sodného, 1 díl 50% roztoku hydroxidu sodného a 44,19 dílů vody. K tomuto roztoku bylo přidáno 8,54 dílů oxidu křemičitého Ultra-sil. Směs byla krystalována za míchání při 145 °C po dobu 59 hodin a výsledný produkt byl promyt vodou a sušen při 120 °C.

Difrakční diagram rentgenových paprsků sušených krystalů produktu je uveden na obr. 5 a dokládá, že produkt je krystalickým materiálem podle tohoto vynálezu. Chemické složení produktu, specifický povrch a adsorpční analýzy jsou uvedeny v tabulce VII:

Tabulka VII

Složení produktu (nekalcinovaného)	
C	12,1 % hmotn.
N	1,98 % hmotn.
Na	640 ppm
Al_2O_3	5,0 % hmotn.
SiO_2	74,9 % hmotn.
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mol. poměr	25,4

adsorpce, % hmotn.	
cyklohexan	9,1
n-hexan	14,9
H ₂ O	16,8
specifický povrch, m ² /g	479

Příklad 8

25 g pevného krystalického produktu z příkladu 7 bylo kalcinováno v proudu dusíku při 538 °C po 5 hodin, pak bylo provedeno pročištění 5% kyslíkovým plynem (rovnováha N₂) dalších 16 hodin při 538 °C.

Individuální 3 gramové vzorky kalcinovaného materiálu byly podrobeny iontové výměně se 100 ml 0,1N TEABr, TPABr, a LaCl₃ roztokem. Každá výměna byla prováděna při teplotě okolí po dobu 24 hodin a třikrát opakována. Vyměněné vzorky byly odděleny filtrací, promyty vodou pro odstranění halogenidů a sušeny. Složení vyměněných vzorků jsou tabelárně uvedena dále pro doložení výměnné kapacity krystalického silikátu pro různé ionty.

Vyměňované ionty obsah iontů, hmotn. %	TEA	TPA	La
Na	0,095	0,089	0,063
N	0,30	0,38	0,03
C	2,89	3,63	-
La	-	-	1,04

Příklad 9

La-vyměněný vzorek z příkladu 8 velikosti 14 až 25 mesh byl kalcinován na vzduchu při 538 °C po dobu 3 hodin. Kalcinovaný materiál má hodnotu alfa 173.

Příklad 10

Kalcinovaný vzorek La-vyměněného materiálu z příkladu 9 byl propařen za drsných podmínek při 649 °C ve 100% páře po dobu 2 hodin. Propařený vzorek má alfa-hodnotu 22, což dokládá, že zeolit má velmi dobrou stabilitu za drsného hydrotermálního ošetření.

Příklad 11

Tento příklad ilustruje přípravu zeolitu, kde X v obecném vzorci výše je bor. 2,59 dílů kyseliny borité se přidá k roztoku, obsahujícímu 1 díl 45% roztoku hydroxidu draselného a 42,96 dílů vody. K tomuto roztoku se přidá 8,56 dílů oxidu křemičitého Ultrasil a směs se pečlivě zhomogenizuje. Ke směsi se přidá 3,88 dílů hexamethyleniminu.

Reakční směs má následující složení v mol. poměrech:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	= 6,1
OH^-/SiO_2	= 0,06
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 19,0
K/SiO_2	= 0,06
R/SiO_2	= 0,30

kde R je hexamethylenimin.

Směs se krystaluje v reaktoru z nerezové oceli za míchání, při 150 °C po dobu 8 dní. Krystalický produkt se odfiltruje, promyje se vodou a suší při 120 °C. Část produktu se kalcinuje 6 hodin při 540 °C, byly pro ni zjištěny následující sorpční kapacity:

H_2O (1,6 kPa)	11,7 % hmot.
cyklohexan (5,3 kPa)	7,5 % hmot.
n-hexan (5,3 kPa)	11,4 % hmot.

Byl naměřen specifický povrch kalcinovaného krystalického materiálu (BET) 405 m²/g.

Chemické složení nekalcinovaného materiálu bylo stanoveno takto:

N	1,94 hmot. %
Na	175 ppm
K	0,60 % hmot.
bor	1,04 % hmot.
Al_2O_3	920 ppm
SiO	75,9 % hmot.
popel	74,11 % hmot.
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, molární poměr	= 1406
$\text{SiO}_2//\text{Al+B}/_2\text{O}_3$, molární poměr	= 25,8

Příklad 12

Část kalcinovaného krystalického produktu z příkladu 11 byla zpracována s NH_4Cl a opět kalcinována. U konečného krystalického produktu byla v alfa-testu stanovena hodnota alfa rovná 1.

Příklad 13

Tento příklad ilustruje další přípravu zeolitu, kde X v obecném vzorci uvedeném výše je bor. 2,23 dílů kyseliny bori-té se přidá k roztoku 1 dílu 50% roztoku hydroxidu sodného a 73,89 dílů vody. K tomuto roztoku se přidá 15,29 dílů oxidu křemičitého HiSil a pak 6,69 dílů hexamethyleniminu. Reakční směs má následující složení v mol. poměrech:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	= 12,3
OH^-/SiO_2	= 0,056
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 18,6
K/SiO_2	= 0,056
R/SiO_2	= 0,30

kde R je hexamethylenimin.

Směs byla krystalizována v reaktoru z nerezové oceli za míchání, při 300 °C po dobu 9 dnů. Krystalický produkt byl odfiltrován, promyt vodou a sušen při 120 °C. Byly zjištěny následující sorpční kapacity kalcinovaného materiálu (6 hodin při 540 °C):

H_2O (1,6 kPa) 14,4 hmotn. %
 cyklohexan (5,3 kPa) 4,6 hmotn. %
 n-hexan (5,3 kPa) 14,0 hmotn. %

Specifický povrch kalcinovaného krystalického materiálu je 438 m²/g.

Chemické složení nekalcinovaného materiálu bylo stanoveno takto:

Složka	% hmotn.
N	2,48
Na	0,06
bor	0,83
Al_2O_3	0,50
SiO_2	73,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, molární poměr	= 249
$\text{SiO}_2//\text{Al+B}/_2\text{O}_3$, molární poměr	= 28,2

Příklad 14

Část kalcinovaného krystalického produktu z příkladu 13 byla testována v alfa-testu a bylo zjištěno, že má alfa-hodnotu 5.

Příklad 15

Se zeolitem podle vynálezu a s ZSM-12 byly provedeny srovnávací pokusy stárnutí katalyzátoru při alkylaci benzenu propylenem při následujících podmínkách 17 h⁻¹ WHSV benzenu, 3 k 1 mol. poměr benzenu k propylenu a 2 170 kPa.

Zeolit podle vynálezu byl připraven přidáním 4,49 dílů hexamethyleniminu ke směsi obsahující 1,00 dílů hlinitanu sodného, 1,00 dílů 50% hydroxidu sodného, 8,54 dílů Ultrasilu VN3 a 44,19 dílů deionizované vody. Reakční směs byla zahřívána na 143 °C a míchána v autoklávu při teplotě krystalizace. Po dosažení úplné krystalinity byl hlavní podíl hexamethyleniminu odstraněn z autoklávu kontrolovanou destilací a krystaly zeolitu byly odděleny od zbylé kapaliny filtrací, promyty deionizovanou vodou a sušeny.

Část krystalů zeolitu byla spojena s Al_2O_3 za vzniku směsi 65 dílů hmotnostních zeolitu a 35 dílů Al_2O_3 . K této směsi byla přidána voda, aby mohl výsledný katalyzátor být zpracován na extrudát. Katalyzátor byl aktivován kalcinací v dusíku při 540 °C s následující výměnou vodným dusičnanem amonným a kalcinací ve vzduchu při 540 °C.

Obr. 6 ukazuje teplotu potřebnou k dosažení kompletní konverze propylenu. Při 130 °C zeolit podle vynálezu nestárne během 270 hodin za isotermních reakčních podmínek.

Selektivita pro isopropylbenzeny (IPBs) pro zeolit podle vynálezu a pro ZSM-12 je uvedena na obr. 7 a 8. Za použití zeolitu podle vynálezu, je selektivita pro IPBs přibližně 100 % ve srovnání s 90 % při použití ZSM-12 za podmínek úplné konverze propylenu. Tato skutečnost a chromatografické výsledky dokládají, že propylen je oligomerován nad ZSM-12, což vede k nižší IPB selektivitě.

Údaje uvedené na obr. 9 ukazují, že zeolit podle vynálezu je aktivnější pro tvorbu diisopropylbenzenů (DIPB) než ZSM-12. Při alkylationi benzenu propylenem nad předloženým zeolitem, jsou 10 % produktů DIPBy, v první řadě meta a para isomery. Obr. 9 ukazuje, že výtěžek para-DIPB je vyšší nad zeolitem podle vynálezu (asi 5 % hmot. celého uhlovodíkového produktu) než nad ZSM-12 (asi 4 %). DIPBy jsou meziprodukty při přípravě dihydroxybenzenů jako je hydrochinon (p-) a rezorcinol (m-), které oba mají významné průmyslové využití.

Obr. 10 ukazuje, jak se mění poměr n-propylbenzenu ke kumenu v reakčních produktech nad ZSM-12 a zeolitem podle vynálezu s reakční teplotou. Nad 270 hodin reakce se zeolitem podle vynálezu, zůstává poměr n-propylbenzenu ke kumenu přibližně konstantní při 160 ppm. To odpovídá hodnotě 700 ppm pro ZSM-12 za stejných podmínek 98% konverze propylenu, ale při vyšší teplotě.

Příklad 16

Tento příklad ilustruje alkylationi kumenu propylenem za přítomnosti zeolitu podle vynálezu za vzniku diisopropylbenzenů (DIPBy). Podmínky alkylační reakce jsou 2 170 kPa, 150 °C a molární poměr 1:1 kumenu k propylenu. Při této reakci bylo dosaženo 81% konverze kumenu na alkylát. DIPBy činí 84 % tohoto alkylového produktu, zbytek je triisopropylbenzen (TIPB). DIPBy jsou para (65 %), meta (34 %) a orto (1 %).

Příklad 17

Tento příklad demonstruje alkylationi fenolu alfa- C_{14} olefinem nad zeolitem podle vynálezu za vzniku směsi alkylovaných fenolů. Alkylationi byla provedena v 1 litrovém autoklávu za použití 400 g olefinu (2,02 mol), 95 g (1,01 mol) fenolu a 38 g katalyzátoru, 65 hmotn.% MCM-22/35 hmotn.% Al_2O_3 pojiva. Reakční doba byla šest hodin při 177 °C za tlaku 2 860 kPa dusíku.

Analýzou produktu byla zjištěna přítomnost mono-, di- a tri-tetradecylfenolů.

Příklad 18

Tento příklad se týká alkylace benzenu 1-dodecenem za použití každého ze dvou známých alkylačních katalyzátorů, jmenovitě Lewisovy kyseliny AlCl_3 a zeolitu beta, jak je uveden v US patentu č. 4301316. Distribuce isomerů je uvedena v tabulce VIII:

Tabulka VIII

Distribuce isomerů alkylace 1-dodecenu, hmot. %

Alkylbenzenový

isomer	AlCl_3	zeolit beta
2	30	57
3	19	18
4	17	10
5	17	7
6	17	8

Složení dodecylbenzenové směsi je do jisté míry závislé na použitém kyselém katalyzátoru. U kyseliny sírové byly uvedeny výsledky 41 % hmot. 2-dodecylbenzenu, zatímco u HF byly výtěžky pouze 20 % hmot.. Podobné výsledky mohou být prokázány i pro další alkylace obsahující relativně velká, tj. C_6+ , alkylační činidla.

Příklad 19

Tento příklad popisuje alkylaci benzenu alfa- C_{14} olefinem (Shell Neodene-14) nad zeolitem podle vynálezu (vyrobený podle příkladu 15) a odděleně nad zeolitem Beta. Alkylace byla provedena v 1 litrovém autoklávu za použití 400 g (2,02 mol) olefinu, 79 g (1,01 mol) benzenu a 38 g katalyzátoru. Reakční doba byla šest hodin při 204 °C za tlaku 2 860 kPa dusíku. Distribuce isomerů jsou uvedeny v následující tabulce IX:

Tabulka IX

Distribuce alkylačních isomerů, hmotn. %

Alkylbenzenový	zeolit	zeolit
isomer	podle vynálezu	Beta
2	59,2	54,7
3	36,5	20,3
4	2,5	9,4
5	0,9	5,8
6	0,4	5,3
7	0,5	5,5

Jak je zřejmé z příkladů 18 a 19, použití zeolitu podle vynálezu jako alkylačního katalyzátoru vede k výrazně vyššímu obsahu alkylového produktu typu 2- a 3-alkyl isomeru, než použití Lewisovy kyseliny nebo zeolitu Beta jako alkylačního katalyzátoru za stejných nebo podobných podmínek.

Alkylové produkty obsahující alkylové vedlejší řetězce délky asi 8 až 16 atomů uhlíku jsou zvláště vhodné jako meziprodukty pro výrobu lineárních alkylbenzensulfonátových syntetických detergentů.

Příklad 20

Dva rozdílné zeolitové katalyzátory, zeolit podle vynálezu připravený podle příkladu 15 a zeolit beta byly použity v oddělených alkylačních pokusech, A a B, provedených za v podstatě stejných podmínek pro přípravu mazivových základů. Každá katalyzátorová kompozice obsahuje 65 % zeolitu spojeného se 35 % hmot. oxidu hlinitého.

Alkylační reakce v každém pokuse byla provedena v 1 litrovém autoklávu za použití 400 g (2,02 mol) alfa-C₁₄olefinu (Shell Neodene-14), 79 g (1,01 mol) benzenu (5:1 mol. poměr benzenu k olefinu) se 38 g katalyzátoru při 204 °C po 6 hodin pod tlakem dusíku 2 860 kPa.

Tabulka X uvedená dále obsahuje výtěžky maziva a jeho vlastnosti, které bylo získáno alkylací provedenou s každým z uvedených zeolitů.

Tabulka X

	pokus A příklad 15 podle vynálezu	pokus B Beta
Katalyzátor		
výtěžek maziva, hmot.%	77,0	37,0
vlastnosti maziva:		
bod tuhnutí (°C)	-51	-51
bod zákalu, (°C)	-39	-46
KV při 40 °C, cSt	12,39	14,54
KV při 100 °C, cSt	3,151	3,471
VI	113	117

Analýza plynovou chromatografií a hmotová spektrografie ionizovaným polem (FIMS) prokazují, že syntetické mazivo připravené s katalyzátorem podle vynálezu obsahuje směs mono- a di-alkylbenzenových sloučenin, 67 a 33 % hmot.. Další katalyzátor, tj. zeolit beta, podporuje nejen alkylaci za tvorby mono- a di-alkylbenzenů, ale také oligomeraci C₁₄ za vzniku C₂₈ olefinů. Dále jako důkaz jedinečné alkylační selektivity, katalyzátor podle vynálezu je výrazně aktivnější a produkuje alkylovaný benzenový mazivový základ s velmi nízkým bodem zákalu a tuhnutí ve srovnání se zeolitem beta.

Příklad 21

Tento příklad porovnává aktivitu katalyzátoru podle vynálezu se zeolitem beta při alkylaci naftalenu alfa C₁₄ olefinem. Reakce byla provedena za podmínek v podstatě stejných s příkladem 20 za použití molárního poměru alfa-olefin k naftalenu 0,5:1. Alkylované naftalenové mazivo se získá ve výtěžku asi 94 % hmot. a produkt, obsahující syntetické mazivo obsahuje především směs mono-, di- a tri-alkylnaftaleny a má následující vlastnosti (tabulka XI):

Tabulka XI

Katalyzátor	zeolit podle vynálezu
výtěžek maziva, hmotn.%	94
vlastnosti maziva	
bod tuhnutí (°C)	< -54
KV při 40 °C, cSt	37,27
KV při 100 °C, cSt	5,894
VI	100

Příklad 22

Tento příklad také dokládá vynikající aktivitu a selektivitu zeolitového katalyzátoru podle předloženého vynálezu pro alkylaci dalších aromátů jako je toluen (příklad 22A) a xylenu (příklad 22B) alfa-C₁₄olefinem ve srovnání s benzenem (příklad 22C) za stejných podmínek zpracování (tabulka XII):

Tabulka XII

Příklad č.	22A	22B	22C
aromát	toluen	xylén	benzen
olefiny	C ₁₄	C ₁₄	C ₁₄
molární poměry			
C ₁₄ /aromáty	1	1	1
výtěžek maziva,% hmot.	86,6	73,0	92,0
vlastnosti maziva			
bod tuhnutí (°C)	< -54	< -54	-43
bod zákalu (°C)	< -54	-47	-42
KV při 40 °C, cSt	9,408	16,13	7,651
KV při 100 °C, cSt	2,505	3,393	2,265
VI	87	70	106

Příklad 23

Tento příklad ilustruje alkylační proces podle vynálezu, který využívá olefinickou surovinu získanou z oligomerace 1-decenu za použití propanolem promotovaného BF₃ katalyzátoru. Použitým katalyzátorem byl zeolit podle vynálezu připravený v příkladu 15, obsahující kombinaci s Al₂O₃ pojivem a převedený na vodíkovou formu.

1-Decen, BF₃ a propanol byly zavedeny do reaktoru pro oligomeraci 1-decenu. Oligomerovaný produkt byl nejprve promyt hydroxidem sodným a pak vodou před separací lehkých produktů v jednotce vakuové destilace. Pro alkylaci 78 g benzenu bylo použito 25 g 1-decenových oligomerů, obsahujících 33 % hmot. C₃₀olefinu, 52 % hmot. C₄₀olefinu a 15 % hmot. C₅₀olefinu, za použití 22 g zeolitu podle vynálezu jako katalyzátoru. Reakce byla provedena

při 2 860 kPa dusíku a 204 °C po dobu 6 hodin.

Po dekantaci katalyzátoru a oddestilování všeho nezreagovaného benzenu byl výtěžek maziva 88 % hmot., což ukazuje, že bylo alkylováno 12 % hmot. benzenu a inkorporováno do struktury řetězce decenových oligomerů. To bylo dále potvrzeno IR analýzou. Vlastnosti oligomerů před a po alkylaci benzenu jsou uvedeny dále (tabulka XIII):

Tabulka XIII

Proces vlastnosti maziva	oligomerace	alkylace
bod tuhnutí, °C	< -54	< -54
bod zákalu, °C	< -54	< -54
KV při 40 °C, cSt	25,73	33,03
KV při 100 °C, cSt	5,225	6,039
VI	138	131
kvalita produktu		
teplotní stabilita při 288 °C, %		
snížení vis.	10,9	4,6
B-10 oxidační stabilita %		
zvýšení viskozity	120	80,6
DSC-IP minuty		
při 180 °C	5,0	10,5

Výsledky ukazují, že alkylační krok produkuje benzen obsahující syntetický mazivový základ s vynikajícími vlastnostmi produktu jako je velmi nízký bod tuhnutí a zákalu a vysoký viskozitní index spolu se zlepšenými charakteristikami rozpustnosti jakož i zvýšenou tepelnou a oxidační stabilitou.

Příklad 24

Tento příklad ilustruje alkylační proces podle vynálezu provedený s 1-decenovým oligomerovým produktem získaným s Cr/SiO₂ katalyzátorem.

1-Decen a Cr/SiO₂ jsou zaváděny do oligomeračního reaktoru, ze kterého je produkt vakuově oddestilován a pak zaváděn do alkylačního reaktoru společně s benzenem.

Alkylační reakce byla provedena za stejných podmínek jako v příkladu 23, ale za použití 500 g decenových oligomerů a 95 g benzenu se 36 g zeolitu podle vynálezu jako katalyzátoru. Vlastnosti decenových oligomerů před a po alkylaci benzenu jsou uvedeny dále (tabulka XIV):

Tabulka XIV

Proces vlastnosti maziva	oligomerace	alkylace
bod tuhnutí, °C	-34	-32
bod zákalu, °C	< -54	-34
KV při 40 °C, cSt	122,9	68,11
KV při 100 °C, cSt	18,33	11,60
VI	167	166

Příklad 25

Způsobem stejným jako v příkladu 23, 400 g 204 až 371 °C destilátu (78 % hmot.), připraveného oligomerací lehkých olefinů nad ZSM-5, bylo alkylováno se 115 g naftalenu (12 hmotn.%) nad katalyzátorem podle vynálezu. Výsledné 370 °C+ mazivo bylo získáno ve výtěžku 54 hmot.%. Tabulka XV uvádí vlastnosti alkylovaného naftalenového mazivového základu:

Tabulka XV

Proces	konverze olefinu na benzin a desti- lát	alkylace
bod tuhnutí, °C	< -54	-18
KV při 40 °C, cSt	---	152,6
KV při 100 °C, cSt	2,5	10,15
jedn. dest., °C		
IBP/5%	149/191	336/359
10/20%	224/242	372/389
30/40%	253/265	401/413
50%	276	426
60/70%	289/306	441/458
80/90%	328/354	479/509
95%	385	532

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob alkylace aromatické sloučeniny, vyznačující se tím, že zahrnuje kontakt aromatické sloučeniny s alespoň jedním alkylačním činidlem při teplotě od 0 °C do 500 °C, tlaku od 20 do 25350 MPa, hmotnostním průtokem suroviny od 0,1 do 500 a molárním poměru alkylovatelné aromatické sloučeniny k alkylačnímu činidlu od 0,1:1 do 50:1, za přítomnosti katalyzátoru, který zahrnuje syntetický porézní krystalický zeolit, mající následující difrakční diagram rentgenových paprsků

interplanární d-vzdálenosti (Å)

relativní intenzita, I/I₀ x 100

12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS,

kde W znamená slabý, S silný, M střední a VS velmi silný.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit má difrakční diagram rentgenových paprsků následující

interplanární d-vzdálenosti (Å)

relativní intenzita, I/I₀ x 100

30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS

3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit má difrakční diagram rentgenových paprsků, obsahující následující hodnoty

interplanární d-vzdálenosti (Å)

relativní intenzita, I/I₀ x 100

12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M

6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,52 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W

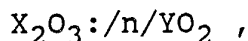
4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit má difrakční diagram rentgenových paprsků

interplanární d-vzdálenost (Å)

relativní intenzita,
I/I₀ x 100

30,00 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,92 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit má složení vyjádřené molárním poměrem



kde n je alespoň 10, X je trojmocný prvek a Y je čtyřmocný prvek.

6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že X je hliník a Y je křemík.
7. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zeolit má rovnovážné adsorpční kapacity větší než 4,5 % hmotn. pro páru cyklohexanu a vyšší než 10 % hmotn. pro páru n-hexanu.
8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že alkylační činidlo obsahuje alespoň jednu nenasycenou alifatickou skupinu mající 2 až 5 atomů uhlíku.
9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že alkylačním činidlem je propylen a aromatickou sloučeninou je benzen a/nebo kumen.
10. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že alkylačním činidlem je ethylen a aromatickou sloučeninou je benzen.
11. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že alkylační činidlo obsahuje alespoň jeden alifatický řetězec mající alespoň 6 atomů uhlíku.
12. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že aromatickou sloučeninou je uhlovodík nebo fenolová sloučenina.
13. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že alkylační podmínky zahrnují teplotu od 10 °C do 350 °C, tlak od 100 do 2 550 kPa, hmotnostní průtok suroviny od 0,5 do 100 a molární poměr alkylovatelné aromatické sloučeniny k alkylačnímu činidlu od 0,5:1 do 10:1.

