



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 95117

(22) Заявено на 17.09.91

(24) Начало на действие
на патента от: 09.04.90

Приоритетни данни

| | | |
|-------------|---------------|---------|
| (31) 469998 | (32) 25.01.90 | (33) US |
| 469999 | 25.01.90 | US |
| 470015 | 25.01.90 | US |

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 10А на 24.12.93

(45) Отпечатано на 29.12.95

(46) Публикувано в бюлетин № 9
на 29.09.95(56) Информационни източници:
US 2882243; US 2882244; US 3130007;
US 3247195; US 3314752; US 3702886;
US 3709979; US 3832449; US 3972983;
US 4016245; US 4076842; US 3941871

(62) Разделена заявка от рег.

(73) Патентоприетател(и):

Mobil Oil Corporation, New York, NY (US)

(72) Изобретател(и):

John Douglas Kushnerick, Boothwyn, PA

Quang Ngoc Le, Cherry Hill, NJ

David Owen Marler, Deptford, NJ

John Paul McWilliams, Woodbury, NJ

Mae Koenig Rubin, Bala Cynwyd, PA

Joosup Shim, Wenonah, NJ

Charles Morris Smith, Princeton, NJ

Stephen Sui Fai Wong, Medford, NJ (US)

(74) Представител по индустриална
собственост:Юлиан Иванов Върбанов, 1000 София
ул. "Позитано" 3, ет. 2(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/US90/02038, 09.04.90(87) № и дата на PCT публикация:
WO91/11411, 08.08.91

(54) МЕТОД ЗА АЛКИЛИРАНЕ НА АРОМАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ

(57) По метода за алкилиране на ароматни съединения контактуват ароматното съединение и поне един алкилиращ агент в присъствието на катализатор, представляващ синтетичен поръозен кристален зеолит с определена рентгенограма.

14 претенции, 10 фигури

(54) МЕТОД ЗА АЛКИЛИРАНЕ НА АРОМАТНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Изобретението се отнася до метод за алкилиране на ароматни съединения, при който като катализатор на процеса се използва синтетичен порьозен кристален зеолит.

Зеолитите, както естествените, така и синтетичните, са известни със своите каталитични свойства при различни видове въгледородни превръщания. Някои зеолити са подредени порьозни кристални алумосиликати с определена кристална структура, установена чрез дифракция на рентгенови лъчи, в която има голям брой по-малки кухини, които могат да бъдат свързани посредством множество още по-малки канали или пори. Тези кухини и пори имат еднакъв размер в конкретния зеолит. Тъй като, размерите на тези пори са такива, че те могат да адсорбират молекули с определени размери и в същото време на приемат /пропускат/ тези с по-големи размери, то тези материали са станали известни като "молекулни сита" и свойствата им намират приложение по различни начини. Такива молекулни сита, както естествени, така и синтетични, включват широк спектър от кристални силикати, съдържащи положителни йони. Тези силикати могат да се опишат като твърда пространствена решетка на SiO_4 и окис на елемент от IIIA група на периодичната система, като например AlO_4 , в които тетраедрите са напечно свързани посредством кислородните атоми, като съотношението между атомите на елемента от IIIA група, например атомите на силиция или на алуминия, и кислородните атоми е 1:2. Електровалентността на тетраедъра, съдържащ елемент от IIIA група на периодичната система, например, алуминий, се балансира чрез включване в кристала на катион, такъв като катион на алкален или алкалоземнен метал. Това се получава, когато отношението между елемента от IIIA група, например, алуминий, към броя на различни катиони, такива като $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, Na , K или Li , е равно на единица. Един вид катион може да се замени, напълно или частично, с друг вид катион, като се приложи йонообменна техника по известен начин.

По известните методи се получава голямо разнообразие от синтетични зеолити. Много от тези зеолити са обозначени с буква или с други

символи, както са например: зеолит Z /1/, зеолит X /2/, зеолит Y /3/, зеолит ZK-5 /4/, зеолит ZK-4/5/, зеолит ZSM-5 /6/, зеолит ZSM-11 /7/, зеолит ZSM-12 /8/, зеолит ZSM-20 /9/, зеолит ZSM-35 /10/ и зеолит ZSM-23 /11/.

За даден зеолит съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ често се променя. Така например, зеолит X може да бъде синтезиран със съотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 2 до 3; зеолит Y - със съотношение от 3 до 6. В някои зеолити горната граница на съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ е неопределена /неограничена/. Зеолит ZSM-5 е такъв пример, в който съотношението $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ е най-малко 5, а горната граница се определя от съществуващите аналитични методи за измерване на тази стойност. В източник /12/ е описан порьозен кристален силикат, добит от реакционна смес, съдържаща неопределено количество алумоокис, добавен без предварителни изчисления, който показва рентгенограма, присъща на ZSM-5. В други източници /13 + 15/, се описват кристални силикати, в които се променя съдържанието на алумоокиса и на метала.

Алкилирането е една от най-важните и приложими реакции на въгледородите. При нея като катализатори се използват киселини на Люис и Бронстед, както и различни естествени и синтетични зеолити. Известно е алкилиране на ароматни въгледороди с използване на кристален зеолит като катализатор. Така например, е описано алкилиране в течна фаза, в присъствие на кристални алуминосиликати, като фожазит, хейландит, клиноптилолит, морденит, дакиардит, зеолит X и зеолит Y/16/.

В източници /17 и 18/ се описва алкилиране на ароматни въгледороди с олефини в течна фаза и в присъствие на определени зеолити, докато в /19 и 20/ алкилирането на ароматните въгледороди с олефини се осъществява в газова фаза и в присъствие на определен тип зеолит, като катализатор.

Съгласно източници /21 и 22/ изопропилбензол се получава чрез взаимодействие на пропилен и бензол в газова фаза и в присъствие на зеолит ZSM-12.

Известно е и алкилиране на ароматни въгледороди със сравнително късоверижни агенти, съдържащи от 1 до 5 въглеродни атома, като се използва като катализатор на процеса зеолит ZSM-12 /23/.

Според източник /24/ сравнително дъл-

говерижни алкилофеноли се получават чрез алкилиране на фенол с дълговерижен алкилиращ агент, който има една или повече алкилови групи с поне 5 въглеродни атома във веригата, като се използва като катализатор зеолит, такъв като канкринит, морденит, офритайт или ZSM-12.

Методът за алкилиране на ароматни съединения, съгласно изобретението, се състои в контактуване на ароматното съединение с поне един алкилиращ агент, в присъствие на катализатор на процеса, съдържащ синтетичен провозен кристален зеолит, който има рентгенограма, включваща стойности, дадени в таблица 1, по-нататък.

Терминът "ароматен", отнасящ се до съединенията, които се алкилират, включва незаместени или заместени едно- или много-ядрени съединения. Съединенията с ароматен характер, които съдържат хетеро атом също се включват в този термин при условие, че не действат като катализаторна отрова при подбраните реакционни условия.

Заместените ароматни съединения, които могат да се алкилират, съгласно изобретението, трябва да имат поне един водороден атом, директно свързан с ароматното ядро. Ароматните ядра могат да бъдат заместени с една или повече алкилова, арилова, алкарилова, алкокси, арилокси, хидрокси, циклоалкилова, халидна и/или друга групи, които не пречат на процеса на алкилиране. В едно, по-специално изпълнение на метода, ароматното съединение е фенолно.

Подходящи ароматни въглеводороди са: бензол, толуол, ксилол, нафталин, антрацен, перилен, коронен и фенантрен.

Алкиловите групи, които могат да бъдат заместители в ароматното съединение, обикновено, съдържат от 1 до 22 въглеродни атома и за предпочитане от 1 до 8 въглеродни атома, като най-предпочитаният вариант е от 1 до 4 въглеродни атома.

Подходящи ароматни съединения, заместени с алкилова група са толуол, ксилол, изопропилбензол, норм.-пропилбензол, алфа-метилнафталин, етилбензол, кумол, мезитилен, дурол, р-кумол, бутилбензол, псевдокумол, о-диетилбензол, мета-диетилбензол, р-диетилбензол, изоамилбензол, изохексилбензол, пентаетилбензол, пентаметилбензол; 1,2,3,4-тетраетилбензол; 1,2,3,5-тетраметилбензол, 1,2,4-

триетилбензол; 1,2,3-триметилбензол, мета-бутилтолуол; р-бутилтолуол; 3,5-диетилтолуол; о-етилтолуол; р-етилтолуол; мета-пропилтолуол; 4-етил-мета-ксилол, диметилнафталини; етилнафталин; 2,3-диметилантрацен; 9-етилантрацен; 2-метилантрацен, о-метилантрацен; 9,10-диметилфенантрен и 3-метил-фенантрен. Като изходни вещества могат да се използват и по-високо молекулни алкилароматни въглеводороди, като тези получени чрез алкилиране на ароматни въглеводороди с олефинови олигомери. Такива продукти често се считат като алкилирани и включват хексилбензол, нонилбензол, додецилбензол, пентадецилбензол, хексилтолуол, нонилтолуол, додецилтолуол и пентадецилтолуол. Много често алкилатът се получава като висококипяща фракция, в която алкиловата група, присъединена към ароматното ядро, има от 6 до 12 въглеродни атома.

Продукт от реформинг, съдържащ значително количество бензол, толуол и/или ксилол, представлява особено ценна суровина за процеса на алкилиране, съгласно изобретението.

Подходящи за алкилиране фенолни съединения са: метилфеноли /крезоли/; диметилфеноли /ксилоли/; етил, пропил и бутилфеноли; халофеноли /например, хлор- и бромфеноли/; алкилхалофеноли; алкоксифеноли; дихидроксибензоли /например, хидрохинон, катехин, резорцин/; и хидроксикилирани кондензирани ядра, като нафтоли, антраноли и фенантраноли.

При един от вариантите, съгласно изобретението, алкилиращият агент е органично съединение с най-малко една алкилираща група, способно да реагира с подлежащото на алкилиране ароматно съединение и притежаващо от 1 до 5 въглеродни атома. Примери за подходящи алкилиращи агенти са C_2 - C_3 олефини, такива като етилен, пропилен, бутилени и пентени; алкохоли /включително, моно-, ди-, три-алкохоли и т.н./, такива като метанол, етанол, пропаноли, бутаноли и пентаноли; алдехиди, като формалдехид, ацеталдехид, пропионов алдехид, маслен алдехид и норм.-валерианов алдехид; и алкилхалиди, като метилхлорид, етилхлорид, пропилхлориди, бутилхлориди и пентилхлориди.

Смеси от леки олефини са особено подходящи като алкилиращи агенти в споменатия вариант, съгласно изобретението. Така, смеси

от етилен, пропилен, бутилени и/или пентени, които са основни компоненти в различни фракции в нефтопреработването, например горивен газ, отпадъчен газ от газопреработвателната инсталация, съдържащ етилен, пропилен и т.н., отпадъчен газ от крекинг-инсталацията, съдържащ леки олефини, пропан/пропиленови фракции от нефтопреработвателните заводи, са подходящи като алкилиращи агенти, съгласно изобретението. Така например, типична лека олефинова фракция има следния състав:

| | тегловни % | молни % |
|----------|------------|---------|
| етан | 3.3 | 5.1 |
| етилен | 0.7 | 1.2 |
| пропан | 14.5 | 15.3 |
| пропилен | 42.5 | 46.8 |
| изобутан | 12.9 | 10.3 |
| норм.- | | |
| бутан | 3.3 | 2.6 |
| бутилени | 22.1 | 18.32 |
| пентани | 0.7 | 0.4 |

Съгласно споменатия вариант на изобретението, могат да се получат като продукти на алкилирането етилбензол и кумол /чрез алкилиране на бензол с етилен и пропилен, съответно/, както и алкилат на реформинг-продукт /чрез алкилиране на реформинг-продукт с горивен газ или с друг източник на леки олефини/. В случая на алкилиране на бензол до етилбензол и кумол, се установи, че по метода, съгласно изобретението, се получава като страничен продукт, ксилол, под 500 ч/м.

Съгласно друг вариант на изобретението,

алкилиращият агент е алифатно или ароматно органично съединение с една или повече алкилиращи алифатни групи, съдържащи поне 6 въглеродни атома, за предпочитане, поне 8 и в най-добрия случай най-малко 12 въглеродни атома. Примери за подходящи алкилиращи агенти са: олифени, като хексени, хептени, октени, нонени, децени, ундецени и додецени; алкохоли, като, хексаноли, хептаноли, октаноли, нонаоли, деканоли, ундеканоли и додеканоли; и алкилхалиди, като хексилхлориди, октилхлориди, додецилхлориди. Могат да се използват и разклонени алкилиращи агенти, по-специално олигомери олефини, като тримери, тетрамери и пентамери на леки олефини, като етилен, пропилен и бутилени. Характерни продукти на този вариант на метода, съгласно изобретението и особено в случаите, когато изходната суровина съдържа бензол, толуол, ксилол и/или нафталин, са ароматни маслени фракции /суровини/ с ниски температури на втвърдяване и на помътняване, с висок вискозитет и с добра окислителна и термична устойчивост. Когато изходната суровина е с фенол, могат да се получат дълговерижни алкилфеноли, които се използват в производството на синтетични детергенти.

Порьозният кристален зеолит, който в неговата калцинирана форма, се използва като катализатор в процеса на алкилиране, има рентгенограма, в която се наблюдават линиите, изброени в таблица 1, по-долу:

Таблица 1

| междуплоскостно разстояние /А/ | относителна интензивност, $I/I_0 \times 100$ |
|--------------------------------|---|
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.42 ± 0.06 | МС |

и по-специално линиите, посочени в таблица II, по-долу:

Таблица II

| междуплоскостно разстояние /A/ | относителна интензивност, $I/I_0 \cdot 100$ |
|--------------------------------|--|
| 30.0 ± 2.2 | Сл.Ср. |
| 22.1 ± 1.3 | Сл. |
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.42 ± 0.06 | МС |

и още по-точно, линиите, дадени в таблица III, по долу:

Таблица III

| междуплоскостно разстояние, | относителна интензивност, $I/I_0 \cdot 100$ |
|-----------------------------|--|
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 5.54 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.92 ± 0.09 | Сл. |
| 4.64 ± 0.08 | Сл. |
| 4.41 ± 0.08 | Сл.-Ср. |
| 4.25 ± 0.08 | Сл. |
| 4.10 ± 0.07 | Сл.-С |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.75 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.56 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.42 ± 0.06 | МС |
| 3.30 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.20 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.14 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.07 ± 0.05 | Сл. |
| 2.99 ± 0.05 | Сл. |
| 2.82 ± 0.05 | Сл. |
| 2.78 ± 0.05 | Сл. |
| 2.68 ± 0.05 | Сл. |
| 2.59 ± 0.05 | Сл. |

Най-точно са определени дифракционните линии в рентгенограмата на калцинирания зеолит в таблица IV, по-долу:

| междуплоскостно разстояние, /A/ | относителна интензивност, $I/I_0 \times 100$ |
|------------------------------------|---|
| 30.00 ± 2.2 | Сл.-Ср. |
| 22.1 ± 1.3 | Сл. |
| 12.36 ± 0.4 | Сл.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.86 ± 0.14 | Сл.-Ср. |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 5.54 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.92 ± 0.09 | Сл. |
| 4.64 ± 0.08 | Сл. |
| 4.41 ± 0.08 | Сл.-Ср. |
| 4.25 ± 0.08 | Сл. |
| 4.10 ± 0.07 | Сл.-С |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.75 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.56 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.42 ± 0.06 | МС |
| 3.30 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.20 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.14 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.07 ± 0.05 | Сл. |
| 2.99 ± 0.05 | Сл. |
| 2.82 ± 0.05 | Сл. |
| 2.78 ± 0.05 | Сл. |
| 2.68 ± 0.05 | Сл. |
| 2.59 ± 0.05 | Сл. |

Тези стойности са определени по стандартни методи. Използва се дифрактометър, снабден със сцинтилационен брояч, свързан с компютър, като излъчването е К-алфа дублет на мед. Максимумите, 1, и техните местоположения като функция на 2 тета, където тета е ъгъл на Брег, се определят чрез алгоритмите на компютъра, свързан с дифрактометъра. Оттук се определят относителните интензивности, $100 I/I_0$, където I_0 е интензивността на най-силната линия или пика и d /установено/, междуплоскостното разстояние в ангстрьоми /A/, съответстващо на записаните линии. В таблици I-IV относителните интензивности са дадени със

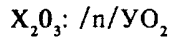
символи, означаващи: Сл.- слаба; Ср.- средна; С-силна; МС-много силна. На тези символи съответстват най-общо следните интензивности:

Сл. = 0-20
Ср. = 20-40
С = 40-60
МС = 60-100

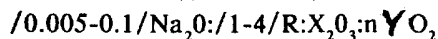
Следва да се разбира, че тези рентгенограми са характерни за всички видове зеолит. Натриевата форма, както и други катионни форми, показват, по същество, същата рентгенограма с малки изменения в междуплоскостното разстояние и отклонения в от-

носикелната интензивност. Други незначителни отклонения може да има в зависимост от съотношението от $Y : X$, например съотношението силиций: алуминий, от молното съотношение на дадената проба, както и от степента на топлинна обработка.

Синтетичният поръозен кристален зеолит, който се използва като катализатор в процеса на алкилиране, съгласно изобретението, обикновено има състав, включващ молното съотношение:



където X е тривалентен елемент, като алуминий, бор, желязо, и/или галий за предпочитане алуминий, Y е четривалентен елемент, като силиций и/или германий, за предпочитане силиций, и n е най-малко 10, обикновено от 10 до 150, в повечето случаи е от 10 до 60 и най-често е от 20 до 40. В така синтезираната форма, зеолитът има формула,



в която R е органичен компонент.

Натрият и органичният компонент са свързани със зеолита вследствие на тяхното присъствие по време на кристализацията и се отделят лесно посредством след-кристализационни обработки, описани по-подробно, по-нататък в описанието.

Използваният зеолит, съгласно изобретението, е термоустойчив и има голяма специфична повърхност /над 400 м²/г, измерена по метода на Брунер, Емет и Телер /и обикновено голям сорбционен капацитет в сравнение с подобни кристални структури. По-специално, зеолитът има равновесен сорбционен капацитет по-висок от 4.5 тегл. %, обикновено над 7 тегл. %, за циклохексановите пари и над 10 тегл. % за парите на норм.-хексан, както и за водни пари. Както се вижда от горната формула, синтезираният зеолит е почти свободен от натриеви катиони. Следователно, той може да се използва като катализатор на процеса алкилиране с киселинна активност, без да се налага обменен етап. До определена степен /по желание/, обаче, наличните натриеви катиони в синтезирания материал могат да се заместят посредством известни методи, поне частично, като се приложи йонобмен с други катиони. Предпочитани такива катиони са метални йони водородни йони, водороден прекурсор /предшественик на водорода/, като

например, амониеви йони, или смеси от изброените йони. Предпочитани катиони са тези, които осигуряват необходимата активност на катализатора за алкилирането. Към тях спадат:

5 катионите на: водорода, редкоземните метали и металите от групи IIА, IIIА, IVА IБ, IIБ, IIIБ, IVБ и VIII на периодичната система.

10 Преди да се използва като катализатор на алкилирането, зеолитът трябва да се подложи на термообработка, за да се отстрани от части

или изцяло органичният компонент, присъстващ в него.

15 Зеолитният катализатор на алкилирането, съгласно изобретението, може да се приложи, също, интимно смесен с хидрогениращ компонент, такъв като, волфрам, ванадий, молибден, рений, никел, кобалт, хром, манган или благороден метал, като платина или паладий.

20 Тогава трябва да се извърши хидрогенериране-дехидрогенериране. Такъв компонент може да се въведе в състава на катализатора посредством съкристализация, посредством обмен, до определена степен, с елемент от IIIА група, например, с алуминий, както и чрез импрегниране в катализатора или получаване на интимна физична смес с него. Такъв компонент може да се импрегнира в или върху зеолита, като например в случай на използване на платина зеолитът се обработва с разтвор, съдържащ платина. Подходящи платинови съединения за тази цел са хлорплатинова киселина, платинов хлорид, както и различни съединения, съдържащи платинов аминен комплекс.

35 Преди да се използват в процеса на алкилиране, съгласно изобретението, зеолитните кристали трябва да се дехидратират, поне частично. Това може да стане чрез нагряване на зеолита до температура в границите от 200 до 595°C във въздушна, азотна или друга атмосфера, при атмосферно, под атмосферно или над атмосферното, налягане, в продължение на 30 мин до 48 часа. Дехидратирането може да се осъществи и при стайна температура, просто чрез поставяне на кристалния материал във вакуум, но за по-дълго време, за да се получи достатъчна степен на дехидратиране.

50 Зеолитът, който се използва, съгласно изобретението, може да се получи от реакционна смес, съдържаща източници на катион на алкален или алкалоземен метал /M/, напри-

мер, натриев или калиев катион, окис на четивалентен елемент Y, напр. силиций, окис на тривалентен елемент X, например алуминий, органичен ориентиращ заместител /R/, например, хексаметиленимин и вода, като тази реакционна смес има състав по отношение на молното участие на окиси, в следните граници:

| Регенти | Работоспособно съотношение | Предпочитано съотношение |
|-----------------|----------------------------|--------------------------|
| Y_2O_3/X_2O_3 | 10 - 60 | 10 - 40 |
| H_2O/Y_2O_3 | 5 - 100 | 10 - 50 |
| OH^-/Y_2O_3 | 0.01 - 1.0 | 0.1 - 0.5 |
| M/Y_2O_3 | 0.01 - 2.0 | 0.1 - 1.0 |
| R/Y_2O_3 | 0.05 - 1.0 | 0.1 - 0.5 |

В предпочитан метод за синтез YO_2 -регентът съдържа значително количество твърд YO_2 , например, поне около 30 тегл. % твърд YO_2 .

Когато YO_2 е силициев окис използването на източник на силиций, съдържащ най-малко 30 тегл. % твърд силициев окис като например Ultrasil/утаен, изсушен чрез пулверизиране, силициев двуокис, съдържащ 90 тегл. % силициев двуокис /или Hsil/ утаен хидратиран SiO_2 , съдържащ 87 тегл. % силициев двуокис, 6 тегл. % свободна вода и 4.5 тегл. % свързана хидратационна вода и с размер на частиците 0.02 мк/, благоприятства образуването на кристал от горната смес. Ако се използва друг източник на силициев окис, например Q-Brand /натриев силикат, съдържащ 28.8 тегл. % SiO_2 , 8.9 тегл. % Na_2O и 62.3 тегл. % H_2O / може да се получи ниска степен на кристализация. Ето защо се предпочита източникът на YO_2 , например на силициев двуокис, да съдържа най-малко 30 тегл. % твърд YO_2 , например, силициев двуокис и по-добре най-малко 40 тегл. % твърд YO_2 , като силициев двуокис.

Кристализацията на зеолита може да се проведе както в статични условия, така и с разбъркване, в подходящ реакционен съд, като полипропиленов или облицован с тефлон, или с неръждаема стомана, автоклав. Кристализацията, обикновено, се провежда при температура от 80°C до 225°C, в продължение на от 25 часа до 60 дни. След това, кристалите се разделят от течността.

Кристализацията се улеснява с присъствието на най-малко 0.01%, за предпочитане 0.1% и още по-добре 1%, зародишни кристали, като количеството им е определено по отношение на общото тегло на кристалния продукт.

Преди да се приложи в процеса, съгласно

изобретението, полученият зеолит, за предпочитане, се комбинира с друг материал, който е устойчив на температура и други условия, при които протича процесът на алкилиране. Към тези материали спадат активни и неактивни материали, синтетични и естествени зеолити, както и неорганични материали, такива като глини, силициев двуокис и/или метални окиси, като алуминиев окис. Последните могат да бъдат както естествени, така и желатинообразни утайки или гелове, включващи смеси от силициев двуокис и метални окиси. Използването на друг материал заедно с разтворимия зеолит, например в комбинация с него или по време на синтеза на зеолита, който сам по себе си е каталитично активен, може да промени превръщането и/или селективността на катализатора. Неактивни материали подходящо се използват като разредители и контролират степента на превръщане, така, че продуктите на алкилирането да се получат икономично и без използване на други средства за контрол на скоростта на реакцията. Тези материали могат да се включат в природни глини, като например в бентонит и каолин, за да подобрят здравината на смачкване на катализатора при условията на алкилиране в производствен мащаб. Тези материали, като глини, окиси и др., действат като свързващо вещество на катализатора. Желателно е да се получи катализатор с добра якост на смачкване, тъй като в производствени условия и при съхранение трябва да се предотврати разпадането му на прахообразни материали. Глинени свързващи вещества се използват, обикновено, само с цел да се подобри якостта на смачкване /разрушаване/ на катализатора.

Естествените глини, които са подходящи да се комбинират със зеолита, включват тези, от групите на монтморилонита и на каолина, към които групи спадат и суббентонитите и каолините, известни с общите наименования Dixie, McNamee, georgia и Florida - глини, или други, в които основният минерален компонент е халоизит, каолинит, дикит, накрит, или анауксит. Такива глини могат да се използват в сурово състояние /необработени/, както са добити или могат да се подложат на калциниране, киселинна обработка или химическа модификация. Свързващите вещества, които се смесват със зеолита, също, включват неорганични окиси и особено алу-

миниев окис.

Освен с гореспоменатите материали, зеолитът, съгласно изобретението, може да се комбинира с порьозен кристален материал, като алумосиликат, магнезиев силикат, силициев двуокис-циркониев двуокис, силициев двуокис-ториев двуокис, силициев двуокис-берилиев окис, силициев двуокис-титанов двуокис както и тройни състави, като силициев двуокис-алуминиев окис-ториев двуокис, силициев двуокис-алуминиев окис-циркониев двуокис, силициев двуокис-магнезиев окис-циркониев двуокис и силициев двуокис-магнезиев окис-циркониев двуокис. Благоприятно е, поне част от споменатите материали да бъдат в колоидна форма, така че да улеснят екструдирването на свързаните компоненти на катализатора.

Относителното количествено съотношение между зеолита и неорганичния окис варира в широки граници, като съдържанието на зеолит е в границите от 1 до 90 тегл. % и по-често, особено, когато съставът се получава под формата на зърна, е в границите от 2 до 80 тегл. %, определени по отношение на целия състав.

Стабилността на катализатора за алкилиране, съгласно изобретението, може да се подобри чрез обработване с пара, което обикновено се осъществява посредством контактуване на зеолита с 5 до 100% пара при температура най-малко 300°C /за предпочитане от 300-650°C/ в продължение поне на един час /за предпочитане, от 1 до 200 часа/ и при налягане 101-2,500 kPa. Съгласно едно по-специално изпълнение, катализаторът може да се подложи на обработване със 75-100% пара при температура от 315 до 540°C и при атмосферно налягане, в продължение на 1 до 25 часа.

Процесът на алкилиране, съгласно изобретението, се осъществява при температура между 0 и 500°C, за предпочитане при 50°C до 400°C и още по-добре, при температура от 100°C до 350°C; налягането е от 20 до 25,350 kPa /0.2 до 250 атмосфери/, за предпочитане от 100 до 2,550 kPa /от 1 до 25 атмосфери/; молното съотношение между ароматното съединение, подлежащо на алкилиране и алкилиращия агент е от 0,1 : 1 до 50:1, за предпочитане от 0.5:1 до 10:1; и часова обемна скорост на захранването от 0.1 до 500, за предпочитане от 0.5 до 100, като последната стойност за часовата обемна скорост на захранването е на база общото тег-

ло на активния катализатор /включително свързващото вещество, ако е налице/.

Процесът на алкилиране, съгласно изобретението, може да се провежда като периодичен, полупрекъснат или непрекъснат, при използване на катализатора система в неподвижен, флуидизиран или в подвижен слой.

Следващите примери и придружаващите ги чертежи поясняват по-подробно метода, съгласно изобретението, като:

Фигури от 1 до 5 представляват рентгенограми на калцинирани кристални продукти, съгласно примери 1,3,4, 5 и 7, дадени по-долу; и

Фигури от 6 до 10 са графично представяне на технологичните характеристики на метода, описан в пример 15, по-долу.

В примерите, където данните са сорбционните капацитети, установени съответно за вода, циклохексан и/или норм.-хексан, са определени равновесни адсорбционни стойности по следния начин:

Претеглена проба от калциниран адсорбент контактува с парите на желания чист адсорбат в адсорбционна камера, в която се създава вакуум под 1 мм Hg стълб и контактът се осъществява при налягане на водните пари 1.6 kPa /12 Тора/, налягане на парите на норм. хексан 5.3 kPa /40 Тора/ или налягане на парите на циклохексан - 5.3 kPa /40 Тора/. Тези налягания са по-ниски от налягането на парите на паротечната равновесна смес на съответния адсорбат при 90°C. Налягането се поддържа постоянно /в границите на 0.5 мм Hg ст. /чрез добавяне на пари на адсорбата и се контролира с помощта на маностат по време на адсорбционния период, който не бива да надхвърля 8 часа. Адсорбатът се адсорбира от зеолита, налягането се понижава и маностатът отваря клапан, през който се пропускат допълнителни пари на адсорбата в камерата за възстановяване на дадени по-горе, контролирани налягания. Процесът на сорбция завършва, когато промяната в налягането не е достатъчна, за да се задейства маностата. Повишаването на теглото се определя като адсорбционен капацитет на пробата в г/100 г калциниран адсорбент. Използваният в метода, съгласно изобретението, зеолит показва равновесни адсорбционни стойности над 4.5 тегл. %, в повечето случаи над 7 тегл. % за циклохексановите пари и над 10 тегл. % да

парите на норм.-хексан и обикновено над 10 тегл. % за водните пари.

Когато се изследва Алфа стойността, се забелязва, че тя е приблизително указание за активността на катализатора по отношение на крекинг-процеса в сравнение със стандартния катализатор и че тя дава относителната скоростна константа /степен на превръщане на норм.-хексан за обем катализатор, за единица време/. Тази стойност се определя на база активността на високоактивен катализатор на крекинг-процеса, представляващ силициев двуокис-алуминиев окис, за който се приема Алфа = 1 /скоростна константа = 0.1016 сек⁻¹/. Тестът за определяне Алфа, който се прилага тук е описан в източник /25/.

Пример 1. 1 част натриев алуминат /43.5% Al₂O₃, 32.2% Na₂O, 25.6% H₂O/ се разтваря в разтвор, съдържащ 1 част 50%-ен разтвор на натриева основа и 103.3 части вода. Към този разтвор се прибавят 4.50 части хексаметиленимин. Полученият разтвор се прибавя към 8.55 части Ultrasil, утаен, изсушен чрез пулверизиране силициев двуокис /съдържание на силициев двуокис около 90%/.

Реакционната смес има следния състав, в молни съотношения

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30.0$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44.9$$

$$\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0.18$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.35$$

където R означава хексаметиленимин.

Сместа кристализира в реактор от неръждаема стомана, при разбъркване, при температура 150°C в продължение на 7 дни. Кристалният продукт се филтрува, промива се с вода и се суши при 120°C. След 20 часова калциниране при температура 538°C, рентгенограмата съдържа основни линии, дадени в таблица V. Фигура 1 показва рентгенограмата на калцинирания продукт. Определените сорбционни капацитети на калцинирания материал са:

$$\text{H}_2\text{O} \quad 15.2 \text{ тегл. \%}$$

$$\text{циклохексан} \quad 14.6 \text{ тегл. \%}$$

$$\text{норм.-хексан} \quad 16.7 \text{ тегл. \%}$$

Специфичната повърхност на калцинирания кристален материал е 494 м²/г.

Химичният състав на некалцинирания материал е определен, както следва:

| | |
|------------------|---------|
| компонент | тегл. % |
| SiO ₂ | 66.9 |

| | |
|---|------|
| Al ₂ O ₃ | 5.40 |
| Na | 0.03 |
| N | 2.27 |
| пепел | 76.3 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , молно съотн. | 21.1 |

Таблица V

| стойности за 2-тета | междуплоскостно разстояние, /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 |

Пример 2

Порция калциниран кристален продукт, получен съгласно пример 1, се подлага на Алфа тест и се установява, че има Алфа стойност 224.

Примери 3-5

Приготвят се три отделни реакционни смеси със състави, посочени в таблица VI. Смесите се приготвят с натриев алуминат, натриев хидроокис, Ultrasil, хексаметиленимин /R/ и вода. Смесите се поддържат при темпе-

ратура 150°C, 143°C и 150°C, съответно, в продължение на 7, 8 и 6 дни, съответно, в автоклави от неръждаема стомана, при автогенно налягане. Твърдите вещества се отделят от не-реагиралите компоненти чрез филтруване и се промиват с вода, след което се сушат при 120°C. Кристалните продукти се подлагат на определяне на: дифракция на рентгенови лъчи,

сорбция, специфична повърхност и на химичен анализ. Данните за сорбцията, специфичната повърхност и от химичните анализи са представени в таблица VI, а дифракционните рентгенограми са дадени на фигури 2, 3 и 4, съответно. Измерванията за сорбция и специфична повърхност са върху калциниран продукт.

Таблица VI

| Пример | 3 | 4 | 5 |
|--|------|------|------|
| Синтезна смес, молни съотношения | | | |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| OH ⁻ /SiO ₂ | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| H ₂ O/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 |
| Състав на продукта, тегл. % | | | |
| SiO ₂ | 64.3 | 68.5 | 74.5 |
| Al ₂ O ₃ | 4.85 | 5.58 | 4.87 |
| Na | 0.08 | 0.05 | 0.01 |
| N | 2.40 | 2.33 | 2.12 |
| пепел | 77.1 | 77.3 | 78.2 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , молно съотношение | 22.5 | 20.9 | 26.0 |
| Адсорбция, тегл. % | | | |
| H ₂ O | 14.9 | 13.6 | 14.6 |
| циклохексан | 12.5 | 12.2 | 13.6 |
| норм.-хексан | 14.6 | 16.2 | 19.0 |
| Специфична повърхност, м ² /г | 481 | 492 | 487 |

Пример 6. Определени количества от калцинираните /при 538°C, в продължение на 3 часа/ кристални силикатни продукти, съгласно примери 3, 4 и 5, се подлагат на Алфа тест и се установяват Алфа стойности, съответно, 227, 180 и 187.

Пример 7. За да се илюстрира по-нататък получаването на зеолита, съгласно изобретението, 4.49 части хексаметиленимин се прибавят към разтвор, съдържащ 1 част натриев алуминат, 1 част 50%-ен разтвор на натриева основа и 44.19 части вода. Към получения раз-

твор се прибавят 8.54 части силициев двуокис - Ultrasil. Сместа кристализира при разбъркване в продължение на 59 часа, при температура 145°C и полученият продукт се промива с вода и се суши при 120°C.

Рентгенограмата на изсушения продукт е представена на фигура 5 и показва, че това е точно кристалния материал, съгласно изобретението. Химичният състав на продукта, специфичната му повърхност и адсорбционните му свойства са дадени в таблица VII:

Таблица VII

| Състав на некалцинираният продукт | |
|--|--------------|
| C | 12.1 тегл. % |
| N | 1.98 тегл. % |
| Na | 640 ч/м |
| Al ₂ O ₃ | 5.00 тегл. % |
| SiO ₂ | 74.9 тегл. % |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , молно съотношение | 25.4 |
| Адсорбция, тегл. % | |
| циклохексан | 9.1 |
| норм.-хексан | 14.9 |
| вода | 16.8 |
| Специфична повърхност, м ² /г | 479 |

Пример 8. 25 грама твърд кристален продукт, получен съгласно пример 7, се калцинират при обтичане с азот в продължение на 5 часа, при температура 538°C, след което се продухва с 5% кислород, газ/балансиран с H₂, в продължение на 16 часа при температура 538°C.

Отделни проби от по 3 г от калцинирания материал се подлагат на йнообмен с по 100 мл от 01N разтвори на ТЕАВч, ТРАВч и LaCl₃, поотделно. Йнообменът се провежда при температура на околната среда в продължение на 24 часа и се повтаря три пъти. Обемните проби се събират чрез филтруване, промиват се с вода, за да се освободят от халидите и се сушат. Съставите на обменните проби са изложени по-долу, като е показан обменният капацитет на кристалния силикат по отношение на различни йони.

| Обменни йони | ТЕА | ТРА | La |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| Йонен състав, тегл. % | | | |
| Na | 0.095 | 0.089 | 0.063 |
| N | 0.30 | 0.38 | 0.03 |
| C | 2.89 | 3.63 | - |
| La | - | - | 1.04 |

Пример 9. La-обменена проба, обработена съгласно пример 8, се раздробява с размери на частиците от 14 до 25 меша, след което калцинира на въздух при температура 538°C в продължение на 3 часа. Калцинираният материал има Алфа стойност 173.

Пример 10. Калцинираната, съгласно пример 9, La-обменена проба се подлага на въздействието на остра пара при 649°C в 100% пара, в продължение на 2 часа. Обработената

с парата проба има Алфа стойност 22, и показва, че зеолитът има много добра стабилност при сурови хидротермични условия.

Пример 11. Тези пример илюстрира получаването на зеолит, за който X в общата формула е бор. 2.59 части борна киселина се прибавят към разтвор, съдържащ 1 част 45%-ен разтвор на КОН и 42.96 части вода. Към този разтвор се добавят 8.56 части Ultrasil и тази смес се разбърква до пълно хомогенизиране. 3.88 части хексаметиленмин се прибавят към сместа. Реакционната смес има следния състав в молни съотношения:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 &= 6.1 \\ \text{OH}^-/\text{SiO}_2 &= 0.06 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 19.0 \\ \text{K}/\text{SiO}_2 &= 0.06 \\ \text{R}/\text{SiO}_2 &= 0.30 \end{aligned}$$

където R е хексаметиленмин.

Сместа кристализира в реактор от неръждаема стомана при разбъркване в продължение на 8 дни, при температура 150°C. Кристалният продукт се филтрува, промива се с вода и се суши при 120°C. Част от продукта се калцинира при температура 540°C в продължение на 6 часа и се установяват следните сорбционни капацитети:

| | |
|----------------------------|--------------|
| H ₂ O /12 Тора/ | 11.7 тегл. % |
| циклохексан /40 Тора/ | 7.5 тегл. % |
| норм.-хексан /40 Тора/ | 11.4 тегл. % |

Специфичната повърхност на калцинирания кристален материал е 405 м²/г/ измерена по метода на ВЕТ, споменат преди това/.

Химичен състав на некалцинирания материал:

| | |
|--|---------------|
| N | 1.94 тегл. % |
| Na | 175 ч/м |
| K | 0.60 тегл. % |
| Бор | 1.04 тегл. % |
| Al ₂ O ₃ | 920 ч/м |
| SiO ₂ | 75.9 тегл. % |
| пепел | 74.11 тегл. % |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , молно съотношение | 1406 |
| SiO ₂ //Al + B/2O ₃ , молно съотношение | 25.8 |

Пример 12. Порция от калцинирания кристален продукт, получен съгласно пример 11, се обработва с амониев хлорид и отново се калцинира. За крайния продукт е установена Алфа стойност 1.

Пример 13. Този пример илюстрира друг

вариант за получаване на зеолита, за който X в общата формула е бор. 2.23 части борна киселина се прибавят към разтвор, съдържащ 1 част от 50%-ен разтвор на натриева основа и 73.89 части вода. Към този разтвор се прибавят 15.29 части Hisil /силициев двуокис/ следвано от 6.69 части хексаметиленмин. Реакционната смес има следния състав в молни съотношения:

$$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 12.3$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.056$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 18.6$$

$$\text{K}/\text{SiO}_2 = 0.056$$

$$\text{R}/\text{SiO}_2 = 0.30$$

където R е хексаметиленмин.

Сместа кристализира в реактор от неръждаема стомана с разбъркване при 300°C в продължение на 9 дни. Кристалният продукт се филтрува, промива се с вода и се суши при 120°C. Сорбционните капацитети на калцинирания материал /6 ч, при 540°C/са:

вода /12 Тора/ 14.4 тегл. %

циклохексан /40 Тора/ 4.6 тегл. %

норм.-хексан /40 Тора/ 14.0 тегл. %

Специфичната повърхност на калцинирания кристален материал е 438 м²/г.

Химичният състав на некалцинирания материал е:

| компонент | тегл. % |
|--|---------|
| N | 2.48 |
| Na | 0.06 |
| Бор | 0.83 |
| Al ₂ O ₃ | 0.50 |
| SiO ₂ | 73.4 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , молно съотношение | 249 |
| SiO ₂ //Al + B ₂ O ₃ | 28.2 |

Пример 14. порция от калцинирания кристален продукт, т получен съгласно пример 13, се подлага на Алфа тест и се установява Алфа стойност 5.

Пример 15. Провежда се сравнително алкилиране на бензол с пропилен, като се използва като катализатор зеолит, съгласно изобретението, и ZSM-12 /за сравнение/ при следните условия: часова обемна скорост на бензола - 17 ч⁻¹, молно съотношение бензол/пропилен - 3:1, 2170 kPa /300 псиг/.

Зеолитът, съгласно изобретението, се приготвя като 4.49 части хексаметиленмин се прибавят към смес съдържаща 1.0 част натриев алуминат, 1.00 част 50%-това натриева

основа, 8.54 части Ultrasil VN3 и 44.19 части дейонизирана вода. Реакционната смес се загрява до 143°C и се разбърква в автоклав при тази температура, за да кристализира. След като се постигне пълно кристализиране, по-голяма част от хексаметиленмина се отделя от автоклава чрез контролирана дестилация и кристалите на зеолита се разделят от останалата течност чрез филтруване, промиват се с дейонизирана вода и се сушат.

Порция от кристалите на зеолита се смесва с Al₂O₃, за да се получи смес от 65 тегл. части зеолит и 35 части Al₂O₃. Прибавя се вода към тази смес, за да се даде възможност на получения катализатор да се оформи като екструдати. Катализаторът се активира чрез калциниране в азотна атмосфера при температура 540°C, след което се подлага на обменна реакция с воден разтвор на амониев нитрат и се калцинира на въздух при 540°C.

На фиг.6 е показана температура, която трябва да се поддържа, за да се осъществи пълна конверсия на пропилен. При 130°C зеолитът, съгласно изобретението, не старее в продължение на 270 поточочаса при изотермични реакционни условия.

На фигури 7 и 8 е показана селективността на зеолита, съгласно изобретението и на ZSM-12 по отношение на изопропилбензол. Като се използва зеолитът, съгласно изобретението, общата селективност към изопропилбензолите /ИПБ/ е приблизително 100%, докато при използване на ZSM-12 тя е 90%, при условия на пълна конверсия на пропилен. Тези резултати, както и хроматографските данни, показват, че пропиленът олигомеризира върху ZSM-12 и това води до по-ниска селективност към ИПБ.

Данните от фигура 9 показват, че зеолитът, съгласно изобретението, е по-активен при получаване на диизопропилбензоли /ДИПБ/, отколкото ZSM-12. И така, когато се алкилира бензол с пропилен 10% от продуктите, получени при използване на зеолит, са диизопропилбензоли, главно мета и пара изомери. Фигура 9 показва, че добивът от пара-диизопропилбензол е по-висок, когато се работи със зеолит /колко 5 тегл. % от общия въглеродороден продукт/. При работа със ZSM-12 този добив е около 4%. Диизопропилбензолите са междинни продукти при производството на дихидроксibenзоли, такива като хидрохинон /пара-

/ и резорцин /мета-/, като всеки от тези продукти има важно промишлено значение.

Фигура 10 показва как варира съотношението между норм.-пропилбензол и кумола в реакционните продукти при използване на зеолита, съгласно изобретението, и при използване на ZSM-12, в зависимост от реакционната температура. При провеждане на реакцията със зеолита съотношението между норм.-пропилбензол и кумола остава приблизително постоянно при 160 ч/м над 270 часа. Това съответства на използването на 700 ч/м от ZSM-12 при същите условия на 98%-тно превръщане на пропилен, но при по-ниска температура.

Пример 16. Този пример илюстрира алкилирането на кумол с пропилен в присъствие на зеолит, съгласно изобретението, при което се получават диизопропилбензоли. Реакционните условия, при които протича алкилирането са: налягане - 2170 kPa /300 псиг/, температура - 150°C и молно съотношение кумол:пропилен - 1:1. Постигат се 81% превръщане на кумола в алкилат. Диизопропилбензолите съдържат 84% от този алкилиран продукт, като останалото е триизопропилбензол. Диизопропилбензолите са пара /65%/, мета /34% и орто /1%./

Пример 17. Този пример показва алкилирането на фенол с алфа-C₁₄ олефин в присъствие на зеолит, съгласно изобретението, при което се получава смес от алкилирани феноли. Алкилирането се провежда в автоклав с обем 1 л, като се използват 400 г /2.02 мола/ олефин, 95 г /1.01 мола/ фенол и 38 г катализатор, 65 тегл.% MCM-22 /35 тегл.% Al₂O₃/ свързващо вещество. Реакционното време е 6 ч, температурата е 177°C, налягането е 2860 kPa /400 псиг/, използва се атмосфера от азот.

Анализът на продукта показва присъствие на моно-, ди- и тритетрадезилфеноли.

Пример 18. Този пример показва алкилирането на бензол с 1-додецен, като се използват поотделно двата известни катализатора на алкилирането, а именно - Люисовата киселина /AlCl₃/ и зеолит Бета, описан в източник /26/. Разпределението на изомерите е представено в таблица VIII, по-долу:

Таблица VIII

Разпределение на изомерите при алкилиране с 1-додецен, тегл. %

| изомер на алкилбензол | AlCl ₃ | Зеолит Бета |
|-----------------------|-------------------|-------------|
| 2 | 30 | 57 |
| 3 | 19 | 18 |
| 4 | 17 | 10 |
| 5 | 17 | 7 |
| 6 | 17 | 8 |

Съставът на додецилбензоловата смес до известна степен зависи от използвания кисел катализатор. Известно е, че при използване на сярна киселина се получават 41 тегл.% 2-додещилбензол, докато с HF се получават само 20 тегл.%

Пример 19. Този пример илюстрира алкилирането на бензол с алфа-C₁₄ олефин /Shell's Neodene-14/, като се използват поотделно зеолит, получен съгласно пример 15 и зеолит Бета. Алкилирането се провежда в автоклав с обем 1 л, като се използват 400 г /2.02 мола/ олефин, 79 г /1.01 мола/ бензол и 38 г катализатор. Реакционните условия са следните: температура - 204°C, реакционно време - 6 ч, налягане - 2860 kPa /400 псиг/, атмосфера от азот. Разпределението на изомерите е показано в таблица IX.

Таблица IX

Разпределение на изомерите при алкилиране, тегл. %

| изомер на алкилбензол | зеолит, съгласно изобретението | зеолит Бета |
|-----------------------|--------------------------------|-------------|
| 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 |

Както показват резултатите в примери 18 и 19, използването на зеолита, съгласно изобретението, като катализатор на алкилирането, води до поучаване на значително по-висок процент от алкилиран продукт, съдържащ 2- или 3-алкилов изомер, в сравнение с процента, който се получава когато се работи с Люисова киселина или зеолит Бета в качеството на катали-

затор на алкилирането, при същите или подобни условия.

Алкилираните продукти, които имат странични алкилови вериги с приблизително от 8 до 16 въглеродни атома, са особено ценни като междинни продукти за получаване на линейни алкилбензолсулфонати, които са синтетични детергенти.

Пример 20. Два различни зеолита, единият, получен съгласно пример 15 и зеолит Бета се използват в два отделни процеса на алкилиране, А и Б, които се провеждат при идентични условия и осигуряват маслени суровини.

В състава на всеки от двата катализатора се включват 65% зеолит, свързан с 35 тегл.% алуминиев окис.

Алкилирането и в двата случая протича в автоклав с обем 1 л, като се използват 400 г /82.02 мола/ алфа- C_{14} олефин /Shell's Neodene-14/, 79 г /1.01 мола/ бензол /молното съотношение бензол: олефин е 5:1/, 38 г катализатор, при температура 204°C, в продължение на 6 часа, при азотно налягане 2860 kPa /400 псиг/.

В таблица X, по-долу, са дадени добивът от масло и качествата на полученото масло при алкилиране с двата зеолита поотделно.

Таблица X

| Катализатор | Процес А пример 15, съгл. изобретението | Процес Б зеолит Бета |
|--|---|-------------------------|
| добив на масло, тегл. % | 77.0 | 37.0 |
| свойства на маслото: | | |
| температура на втвърдяване, °C | -51 | -51 |
| температура на помътняване, °C | -39 | -46 |
| кинематичен вискозитет при 40°C, cSt | 12.59 | 14.54 |
| кинематичен вискозитет при 100°C, cSt | 3.151 | 3.471 |
| индекс на вискозитета | 113 | 117 |

Анализите с газова хроматография и с масова спектрография с йонизирано поле показват, че синтетичното масло, получено с помощта на катализатора, съгласно изобретението, съдържа смес от моно- и ди-алкилбензоли, съответно 67 и 33 тегл.%. Другият катализатор, а именно зеолит Бета, способства не само алкилирането до моно- и ди-алкилбензоли, но и C_{14} -олигомеризация до образуване на C_{28} олефини. Освен, че показва забележителна селективност при алкилиране, катализаторът, съгласно изобретението, е и значително по-активен и осигурява маслени суровини с много ниски точки на втвър-

дяване и на помътняване при сравнение със същите характеристики на зеолит Бета.

Пример 21. В този пример се съпоставят активността на катализатора, съгласно изобретението, с тази на зеолит Бета, при алкилиране на нафталин с алфа- C_{14} олефин. Реакцията се провежда при условия, подобни на тези в пример 20, като молното съотношение алфа олефин: нафталин е 0.5:1. Добивът от алкилирано нафталиново масло е около 94 тегл.% и продуктът, съдържащ синтетични масла, съдържащ преобладаващо смес от моно-, ди- и три-алкилнафталини и има следните свойства /таблица XI/:

Таблица XI

| Катализатор | зеолит, съгласно изобретението |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| добив на масло, тегл. % | 94 |
| Свойства на маслото: | |
| точка на втвърдяване, °C | <-54 |
| кинематичен вискозитет при 40°C, cSt | 37.27 |
| Свойства на маслото: | |
| кинематичен вискозитет при 100°C, cSt | 5.894 |
| индекс на вискозитета | 100 |

Пример 22. Този пример също илюстрира отличната активност и селективност на зеолитния катализатор, съгласно изобретението, при алкилиране с алфа-C₁₄олефин на други ароматни съединения, като толуол /пример 22А/

и ксилол /пример 22Б/, като се прави сравнение с алкилирането на бензола /пример 22В/ и процесите се провеждат при подобни условия /таблица XII/:

Таблица XII

| Пример № | 22А | 22Б | 22В |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ароматни съединения | толуол | ксилол | бензол |
| олефини | C ₁₄ | C ₁₄ | C ₁₄ |
| молни съотношения | | | |
| C ₁₄ /ароматни съединения | 1 | 1 | 1 |
| добив от масло тегл. %, | 88.6 | 73.0 | 92.0 |
| Свойства на маслото: | | | |
| точка на втвърдяване, °C | <-54 | <-54 | -43 |
| точка на помътняване, °C | <-54 | -52 | -42 |
| кинематичен вискозитет при 40°C, cSt | 9.408 | 16.13 | 7.651 |
| кинематичен вискозитет при 100°C, cSt | 2.505 | 3.393 | 2.265 |
| индекс на вискозитета | 87 | 70 | 106 |

Пример 23. Този пример илюстрира метод за алкилиране, съгласно изобретението, при който се използват: като изходна суровина - олигомеризационен продукт на 1-децен, пропанол, BF₃ и катализатор. Използваният катализатор е зеолит, получен съгласно пример 15,

комбиниран с Al₂O₃, като свързващо вещество и превърнат във водородна форма.

1-деценът, BF₃ и пропанолът се въвеждат в реактор, където олигомеризира 1-деценът. Олигомерният продукт се промива първоначално с натриев хидроокис и след това с вода,

преди да се разделят леките продукти от него във вакуум-дестилационен апарат. 250 г от олигомерите на 1-децена, съдържащи 33 тегл.% C₃₀ олефин и 15 тегл.% C₃₀ олефин, се използват за алкилиране на 78 г бензол в присъствието на 22 г зеолит, съгласно изобретението, като катализатор на процеса. Реакцията се провежда при азотен налягане 2860 kPa /400 псиг/ температура 204°C, в продължение на 6 часа.

5

След декантиране на катализатора и отдестилиране на всичких неуреагирал бензол, добивът от масло е 88 тегл.% и показва, че 12 тегл.% бензол са алкилирани и включени в основната структура на деценовите олиго-мери. Това се потвърждава, допълнително, и от ИЧ анализ. Свойствата на олигомерите, преди и след алкилирането на бензола, са показани на таблица XIII, по-долу.

Таблица XIII

| Процес | Олигомеризация | Алкилиране |
|--|----------------|------------|
| Свойства на маслото: | | |
| точка на втвърдяване, °C | <-54 | <-54 |
| точка на помътняване, °C | <-54 | <-54 |
| кинематичен вискозитет при 40°C, cSt | 25.73 | 33.03 |
| кинематичен вискозитет при 100°C, cSt | 5.225 | 6.039 |
| индекс на вискозитета | 138 | 131 |
| Качества на продукта | | |
| термоустойчивост при 288°C, % тно намаляване на вискозитета | 10.9 | 4.6 |
| B-10 оксилтилена устойчивост, % тно повишение на вискозитета | 120 | 80.6 |
| DSC-IP минути при 180°C | 5.0 | 10.5 |

Резултатите показват, че в етапа на алкилиране се получава бензол-съдържащо синтетично масло с отлични свойства като много ниски точки на втвърдяване и помътняване и висок индекс на вискозитета, както и подобрена допълнителна разтваряща способност, повишени термоустойчивост и устойчивост на окисление.

Пример 24. Този пример илюстрира метод за алкилиране, съгласно изобретението, с олигомерен продукт на 1-децен, получен с помощта на катализатор Cr/SiO₂.

40

В реактор за олигомеризация се въвеждат 1-децен и Cr/SiO₂. Полученият продукт се подлага на вакуум-дестилация, след което се подава в реактора за алкилиране заедно с бензола.

45

Алкилирането се провежда при условията, описани в пример 23, но се използват 50 г олигомери на децена, 95 г бензол и 36 г зеолит, съгласно изобретението, като катализатор на процеса. Свойствата на олигомерите на децена, преди и след алкилиране на бензола, са дадени в таблица XIV, по-долу:

Таблица XIV

| Процес | Олигомеризация | Алкилиране |
|---------------------------------------|----------------|------------|
| Свойства на маслото | | |
| точка на втвърдяване, °C | -34 | -32 |
| точка на помътняване, °C | <-54 | -34 |
| кинематичен вискозитет при 40°C, cSt | 122.9 | 68.11 |
| кинематичен вискозитет при 100 C, cSt | 18.33 | 11=60 |
| индекс на вискозитета | 167 | 166 |

Пример 25. Подобно на пример 23, 400 дестилат /204-371°C/, 78 тегл. процента, получен чрез олигомеризиране на леки олефини с катализатор ZSM-5, се използва за алкилиране на 115 г нафталин /12 тегл.%/ с катализатор,

съгласно изобретението. Получава се масло /370°C/ с добив 54 тегл.%. В таблица XV са представени свойствата на алкилираното нафталиново масло:

Таблица XV

| Процес | Превръщане на олефин в бензен и дестилат | Алкилиране |
|---------------------------------------|--|------------|
| Свойства | | |
| точка на втвърдяване, °C | <-54 | -18 |
| кинематичен вискозитет при 40°C, cSt | — | 152.6 |
| кинематичен вискозитет при 100°C, cSt | 2.5 | 10.15 |
| Обикновена дестилация, /°C/ | | |
| 1BP/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 |

Патентни претенции

1. Метод за алкилиране на ароматни съединения, характеризиращ се с това, че аро-

матното съединение контактува с поне едно алкилиращо средство в присъствието на катализатор, представляващ синтетичен поръозен кристален зеолит със следната рентгенограма:

| междуплоскостно разстояние /Å/ | относителна интензивност, $I/I_0 \times 100$ |
|--------------------------------|--|
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.42 ± 0.06 | МС |

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че зеолитът има следната рентгенограма:

| междуплоскостно разстояние /Å/ | относителна интензивност, $I/I_0 \times 100$ |
|--------------------------------|--|
| 30.0 ± 2.2 | Сл:Ср. |
| 22.1 ± 1.3 | Сл. |
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.42 ± 0.06 | МС |

3. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че зеолитът има следната рентгенограма:

| междуплоскостно разстояние, | относителна интензивност, $I/I_0 \times 100$ |
|-----------------------------|--|
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 5.54 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.92 ± 0.09 | Сл. |
| 4.64 ± 0.08 | Сл. |
| 4.41 ± 0.08 | Сл.-Ср. |

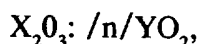
| | |
|-------------|---------|
| 4.41 ± 0.08 | Сл.-Ср. |
| 4.25 ± 0.08 | Сл. |
| 4.10 ± 0.07 | Сл.-С |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.75 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.56 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.42 ± 0.06 | МС |
| 3.30 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.20 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.14 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.07 ± 0.05 | Сл. |
| 2.99 ± 0.05 | Сл. |
| 2.82 ± 0.05 | Сл. |
| 2.78 ± 0.05 | Сл. |
| 2.68 ± 0.05 | Сл. |
| 2.59 ± 0.05 | Сл. |

4. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че зеолитът има следната рентгенограма:

| Междуплоскостно разстояние /А/ | Относителна интензивност, I/I ₀ x 100 |
|--------------------------------|---|
| 30.00 ± 2.2 | Сл.-Ср. |
| 22.1 ± 1.3 | Сл. |
| 12.36 ± 0.4 | Ср.-МС |
| 11.03 ± 0.2 | Ср.-С |
| 8.83 ± 0.14 | Ср.-МС |
| 6.86 ± 0.14 | Сл.-Ср. |
| 6.18 ± 0.12 | Ср.-МС |
| 6.00 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 5.54 ± 0.10 | Сл.-Ср. |
| 4.92 ± 0.09 | Сл. |
| 5.64 ± 0.08 | Сл. |
| 4.41 ± 0.08 | Сл.-Ср. |
| 4.25 ± 0.08 | Сл. |
| 4.10 ± 0.07 | Сл.-С |
| 4.06 ± 0.07 | Сл.-С |
| 3.91 ± 0.07 | Ср.-МС |
| 3.75 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.56 ± 0.06 | Сл.-Ср. |
| 3.42 ± 0.06 | МС |
| 3.30 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.20 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.14 ± 0.05 | Сл.-Ср. |
| 3.07 ± 0.05 | Сл. |

| | |
|-------------|-----|
| 2.99 ± 0.05 | Сл. |
| 2.82 ± 0.05 | Сл. |
| 2.78 ± 0.05 | Сл. |
| 2.68 ± 0.05 | Сл. |
| 2.59 ± 0.05 | Сл. |

5. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че зеолитът има състав със следното молно съотношение:



в който n приема стойности над 10, X е тривалентен елемент и Y е четривалентен елемент.

6. Метод съгласно претенция 5, характеризира се с това, че X е алуминий, а Y е силиций. 20

7. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че зеолитът има равновесен адсорбционен капацитет над 4.5 тегловни % на парите на циклохексана и над 10 тегл. % за парите на норм.-хексан. 25

8. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че алкилиращото средство съдържа поне една ненаситена алифатна група с от 2 до 5 въглеродни атома. 30

9. Метод съгласно претенция 8, характеризира се с това, че алкилиращото средство е пропилен и ароматното съединение е бензол и/или кумол.

10. Метод съгласно претенция 8, характеризира се с това, че алкилиращото средство е етилен и ароматното съединение е бензол. 35

11. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че алкилиращото средство съдържа поне една алифатна верига с поне 6 въглеродни атома. 40

12. Метод съгласно претенция 11, характеризира се с това, че ароматното съединение е въглеродород или фенолно съединение.

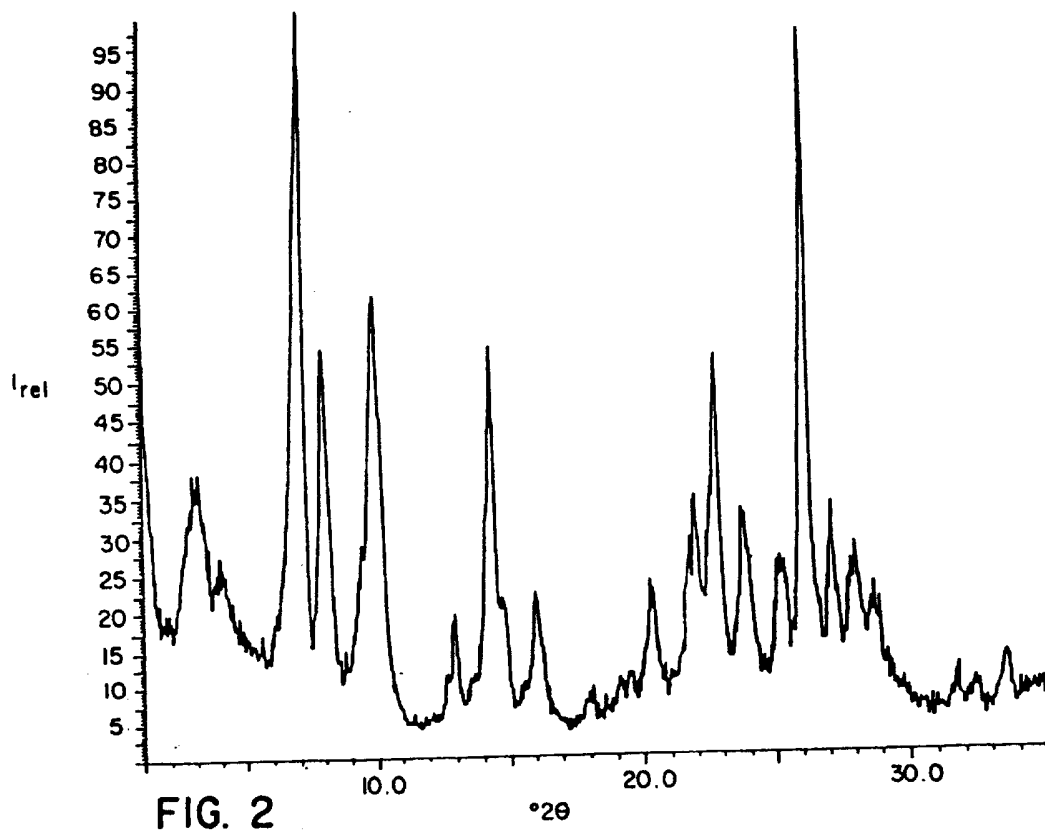
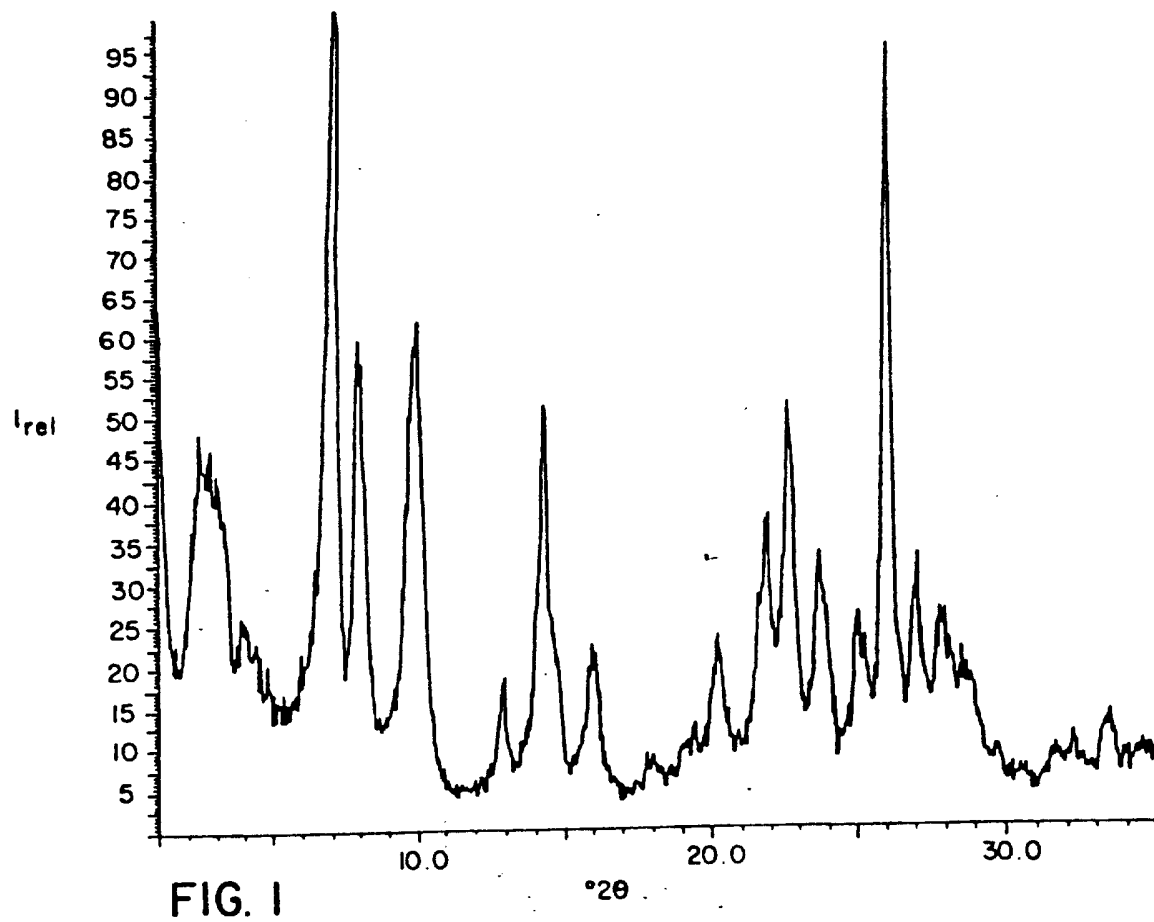
13. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че алкилирането се провежда при температура от 0°C до 500°C, налягане от 20 до 25350 kPa /0.2 до 250 атмосфери/, с часова обемна скорост на захранването 0.1 до 500 и 45

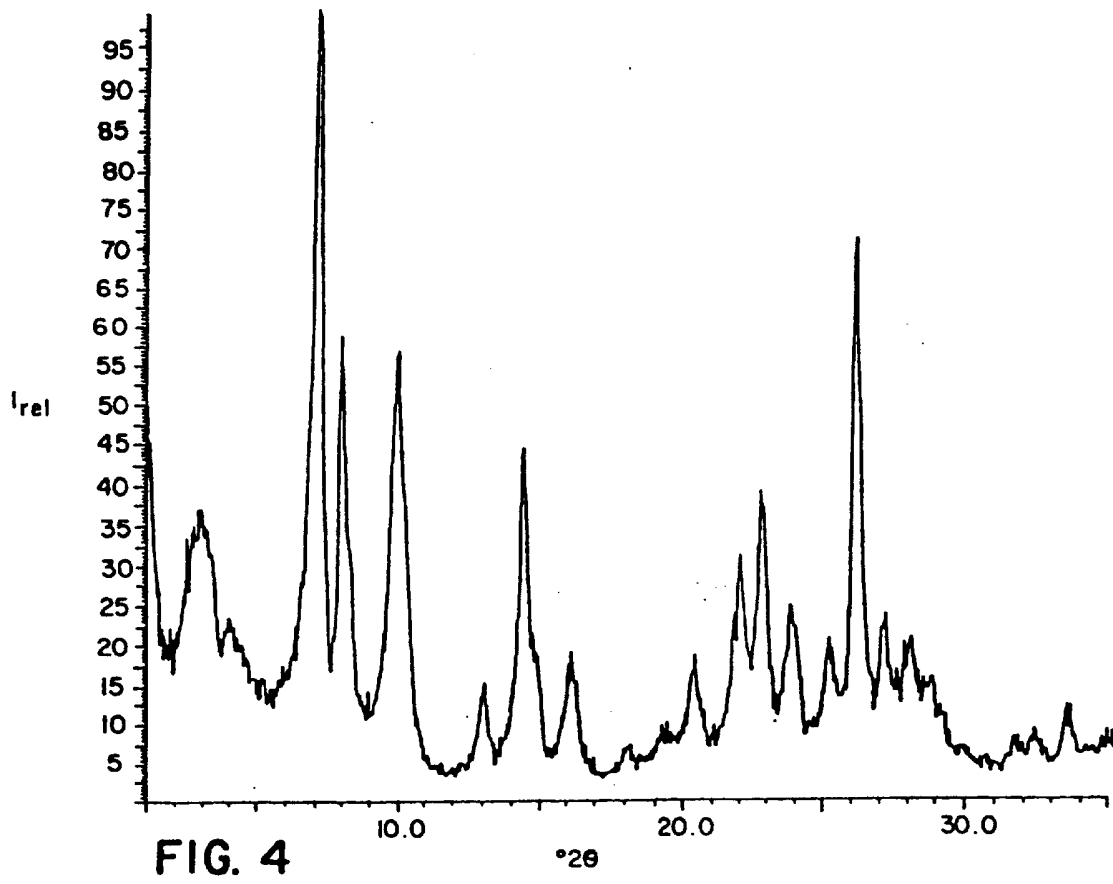
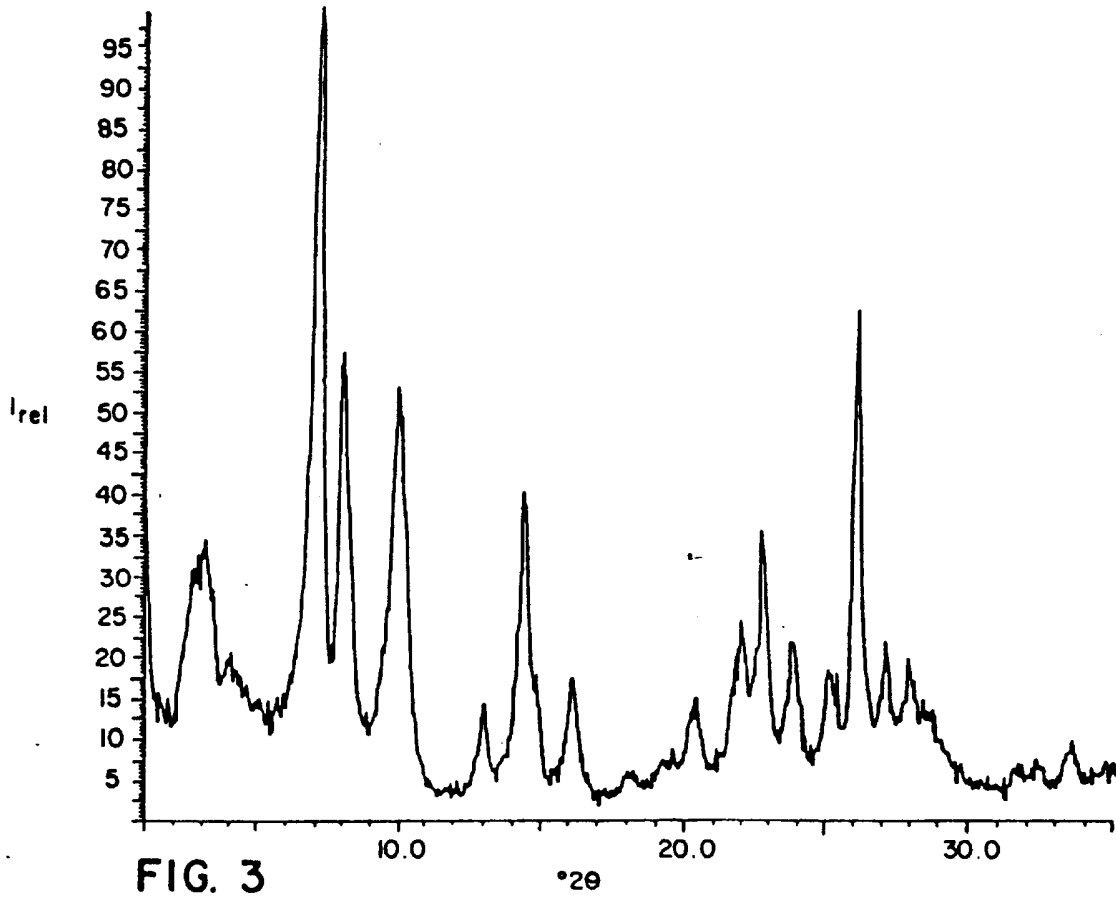
молното съотношение ароматно съединение/ алкилиращо средство е от 0.1:1 до 50:1.

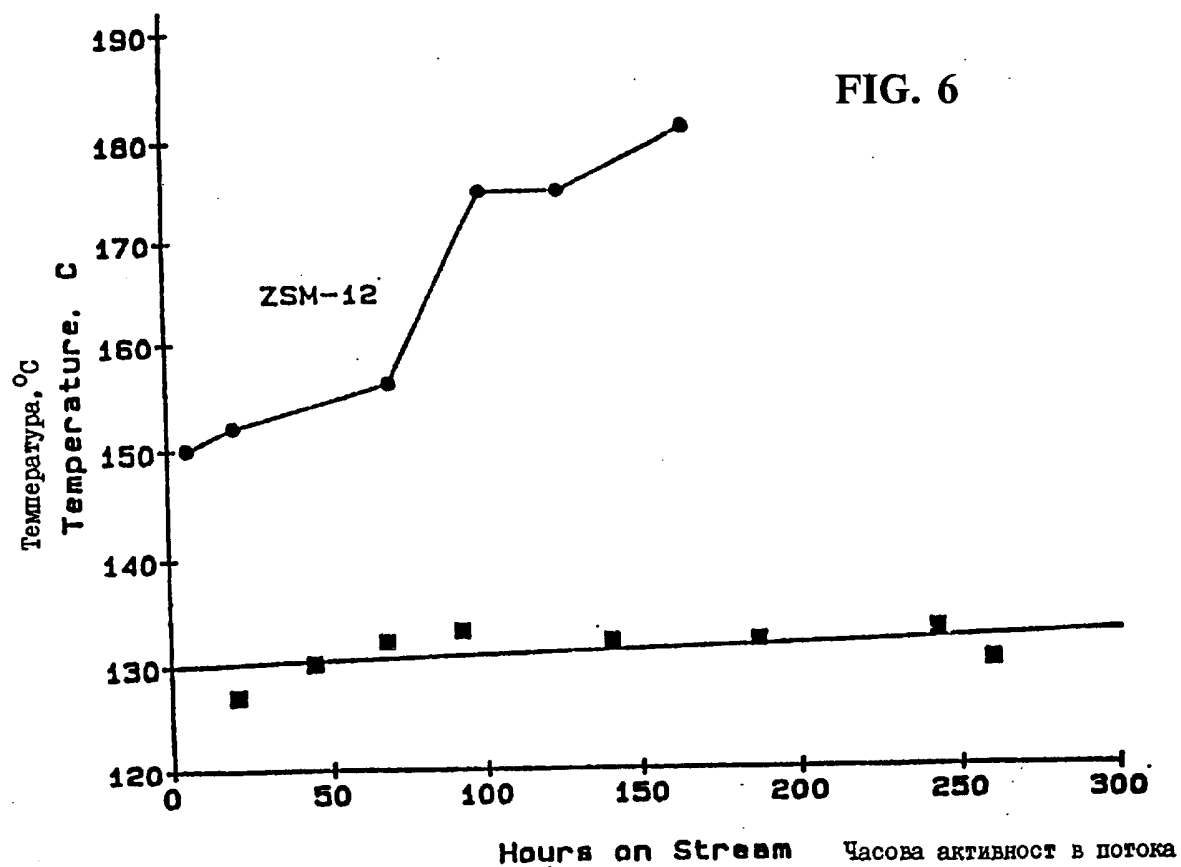
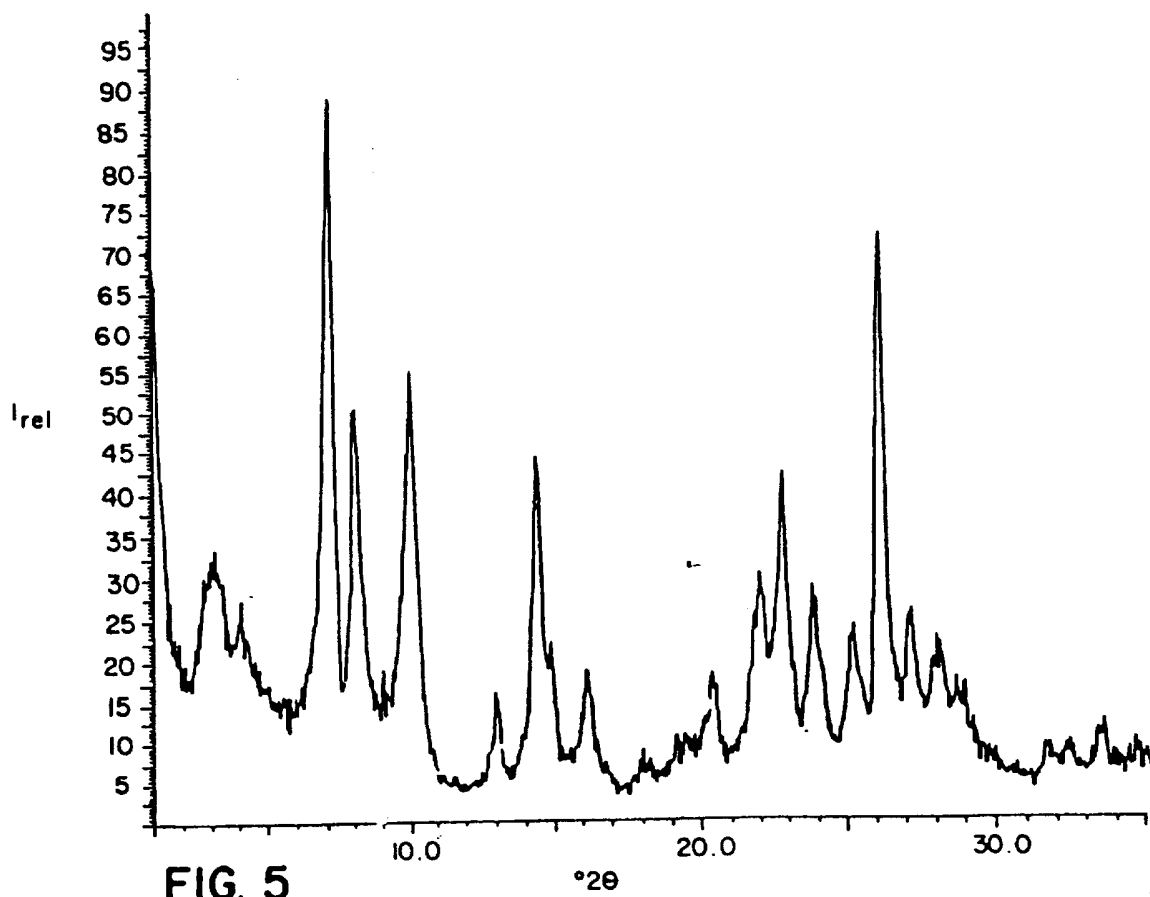
14. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че алкилирането се провежда при температура от 10°C до 350°C, налягане от 100 до 2550 kPa / от 1 до 25 атмосфери/, с часова обемна скорост на захранването от 0.5 до 100 и при молно съотношение между ароматното съединение и алкилиращото средство от 0.5:1 до 10:1.

Литература

1. US 2,882,243.
2. US 2,882,244.
3. US 3,130,007.
4. US 3,247,195.
5. US 3,314,752.
6. US 3,702,886.
7. US 3,709,979.
8. US 3,832,449.
9. US 3,972,983.
10. US 4,016,245.
11. US 4,076,842.
12. US 3,941,871.
13. US 4,061,724.
14. US 4,073,865.
15. US 4,104,294.
16. US 3,251,897.
17. US 3,631,120.
18. US 3,641,177.
19. US 3,751,504.
20. US 3,751,506.
21. US 3,755,483.
22. US 4,393,262.
23. US 4,469,908.
24. US 4,283,573.
25. Y.Catalysis, 61, стр.390-396 /1980/.
26. US 4,301,316.







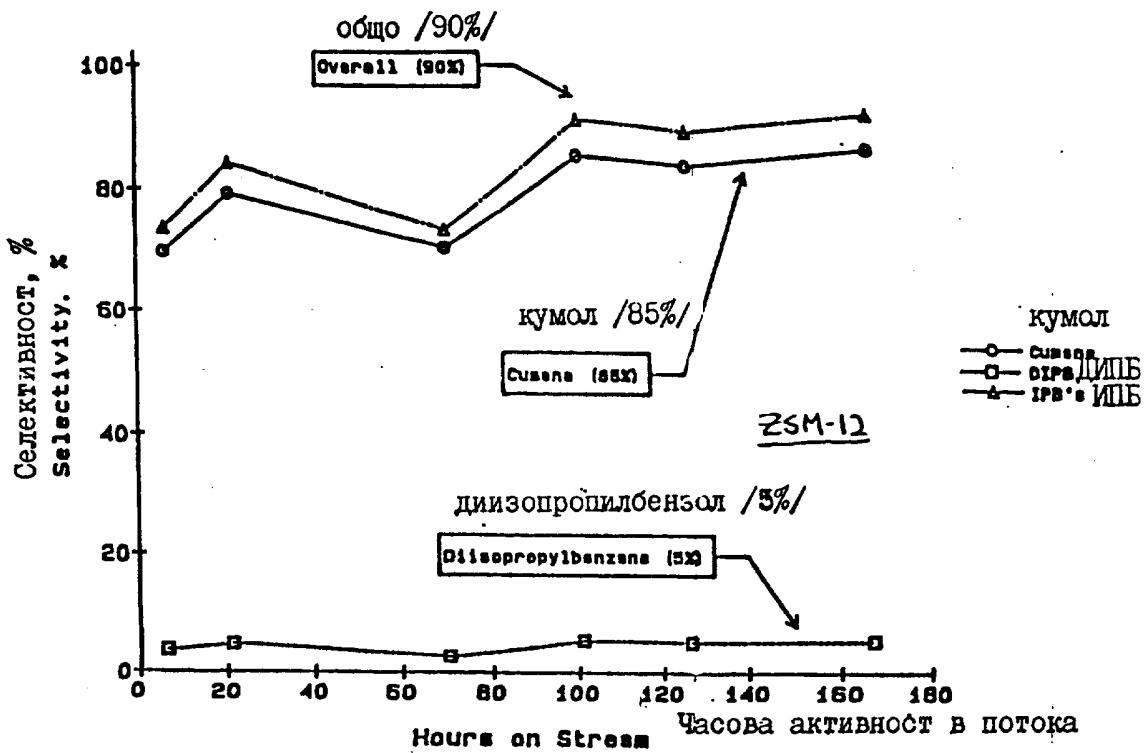
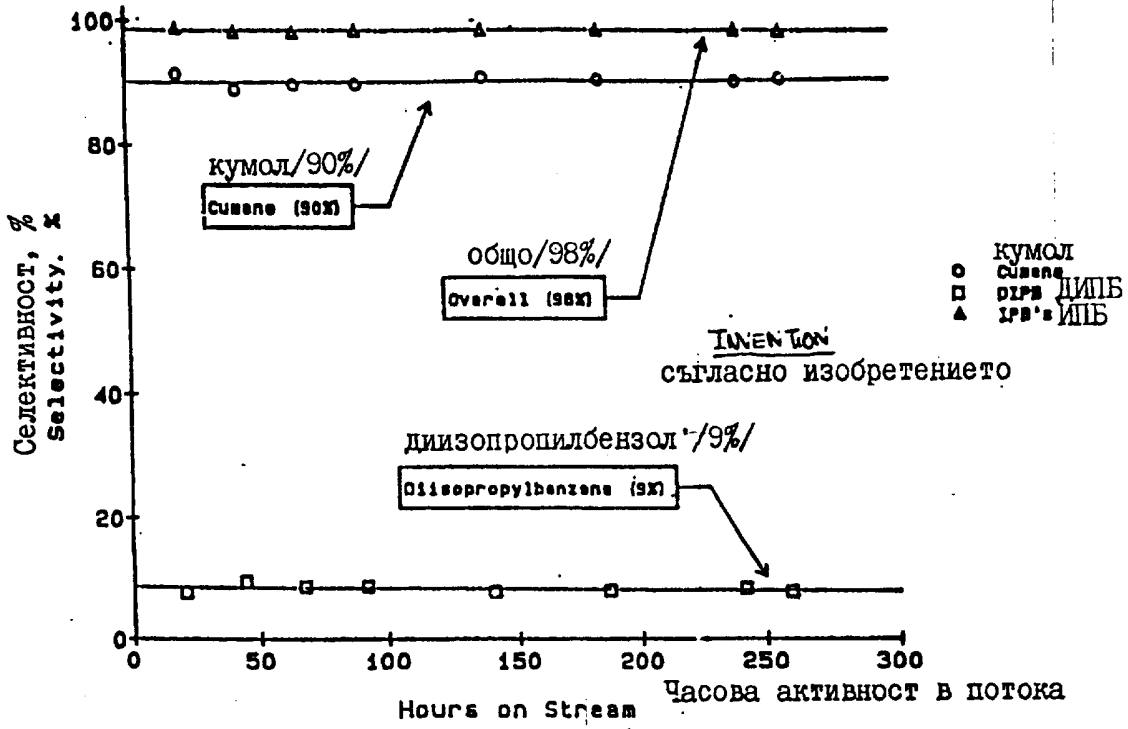


FIG. 7/ FIG.8

FIG. 9

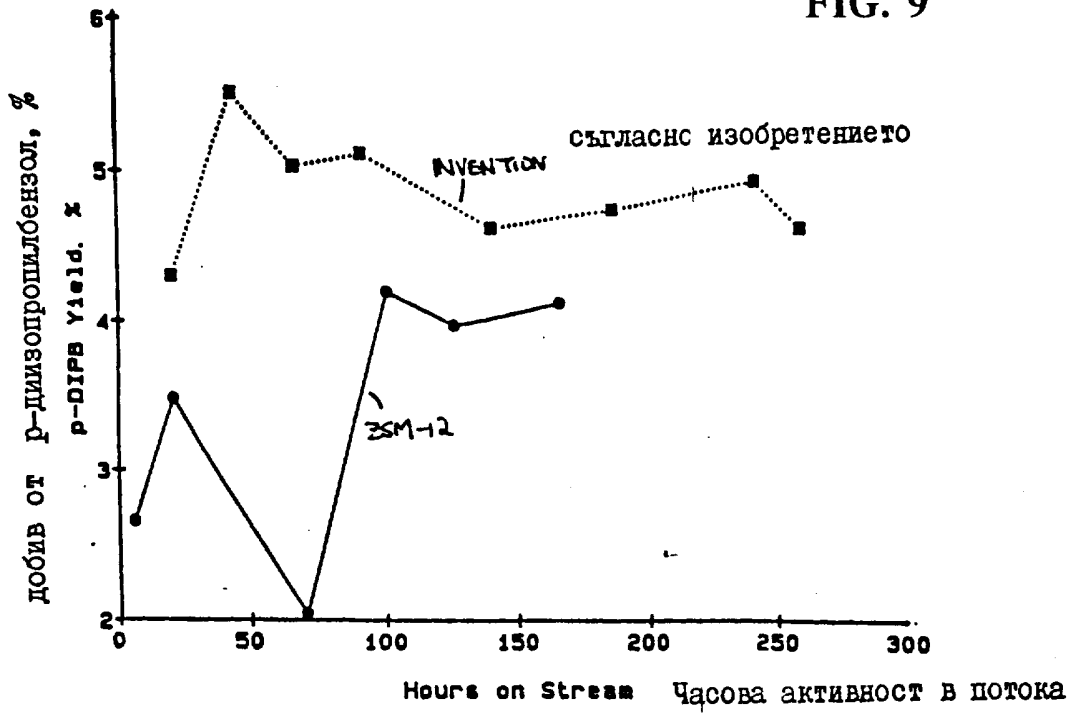
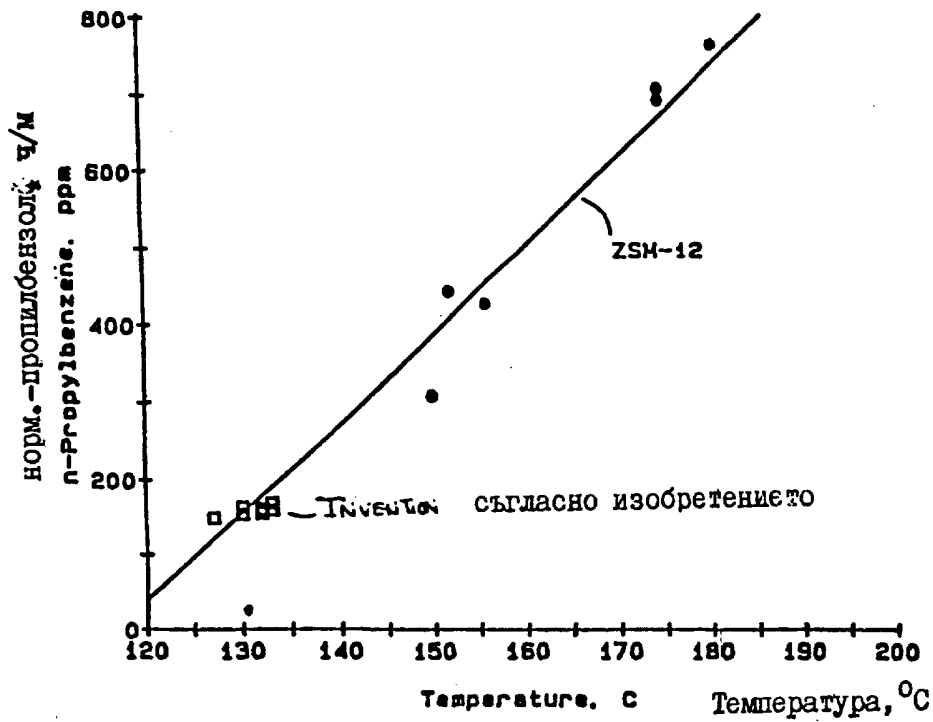


FIG. 10



Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Р. Йовович