



H U 0 0 0 2 1 7 6 4 6 B

(19) Országkód

HU**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG****MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL****SZABADALMI
LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

217 646 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 00937

(22) A bejelentés napja: 1992. 03. 20.

(30) Elsőbbségi adatok:

91870050.1 1991. 03. 21. EP

(51) Int. Cl.⁷**C 07 B 37/02**

C 07 C 2/00

(40) A közzététel napja: 1992. 10. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 03. 28.

(72) Feltalálók:

van Hoecke, Marina Jeanne Madeleine, Brüsszel
(BE)Lardinois, Pierre Fernand Marcel Ghislain,
Lobbes (BE)

Notte, Patrick Bernard, Wavre (BE)

Poncelet, Georges Marie Joseph Luc, Brüsszel
(BE)Remy, Marc Joseph Henri, Louvain-La-Neuve
(BE)

(73) Szabadalmas:

Solutia Europe NV/SA, Brüsszel (BE)

(74) Képviseelő:

S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

**Javított katalitikus eljárás
policiklusos aromás szénhidrogének szelektív alkilezésére****KIVONAT**

A találmány tárgya eljárás mono- és policiklusos aromás szénhidrogének szelektív alkilezésére. A találmány szerint úgy járnak el, hogy a szénhidrogént valamely alkilezőszerrel reagáltatják egy alumíniummentesített kis porusméretű mordenit savas formájú katali-

zátor jelenlétében, amelyben a Si/Al atomarány legalább 10:1.

A találmány szerinti eljárással javított szelektivitással és termeléssel kívánt alkilszubsztituált származékot állítanak elő.

A találmány tárgya eljárás policiklusos aromás szénhidrogének szelektív alkilezésére, amelyben mordenit zeolit típusú katalizátort alkalmazunk.

Az alkilezett aromás szénhidrogének a kémiai iparban fontos termékek, különösen jelentősek a dialkilezett, mono- és policiklusos aromás szénhidrogén-származékok. Ezeket a vegyületeket számos területen széles körben alkalmazzák. Például alkalmazzák szénmentes másolópapír-színező anyag oldószereként és hőátadó közegként. Ezen túlmenően a dialkilezett aromás szénhidrogén-származékok igen jelentős közbenső termékek és nagy igény mutatkozik irántuk, mivel ezek oxidációval bifunkciós reagensekké, mint például dikarbonsavakká vagy diolokká alakíthatók át, amelyek gazdaságilag igen fontos anyagok számos kis és nagy molekulatömegű vegyület előállításában, amelyek lehetnek például monomer, oligomer és polimer észterek, amidok, karbonátok és karbamidok. A kis és nagy molekulatömegű fenti vegyületek fizikai-kémiai, valamint mechanikai jellemzői nagymértékben függenek az izomer típusától, valamint a bifunkciós vegyület izomerkeverék-tisztaságától, illetve -összetételétől, ez utóbbi pedig nagyban függ a kiindulási közbenső dialkilszármazék izomerkeverék-tisztaságától, illetve -összetételétől.

Az alkilezett mono- és policiklusos aromás szénhidrogén-származékok gazdaságilag megfelelő előállítási eljárása az aromás szénhidrogének katalitikus alkilezése valamely alkén, alkanol, alkil-halogenid vagy más alkalmas alkilezőszer segítségével. A katalitikus alkilezési eljárás általában az alkilezett aromás szénhidrogén-származékok izomerkeverékét eredményezi. Egy adott aromás szénhidrogén esetében az alkilezett izomer tisztasága, illetve típusa, illetve az izomerkeverék összetétele függ az alkalmazott alkilezőszertől és katalizátortól, továbbá függ az alkalmazott reakciókörülményektől. Gazdaságilag a legelőnyösebbek a tiszta dialkil-, mono- vagy policiklusos aromás izomerek, azonban ezek nem könnyen előállíthatók, mivel az izomerkeverékekből szokásos eljárásokkal igen nehéz elválasztani az adott tiszta izomereket. Ennélfogva nagy igény mutatkozott arra, hogy olyan katalizátorokat fejlesszünk ki, amelyek képesek szelektíven alkilezett aromás szénhidrogének előállítására nagy termeléssel és igen jó szelektivitással.

Bizonyos zeolitekről azt találták, hogy az aromás szénhidrogének alkilezését katalizálják, és különféle mordenit zeolitokról azt találták, hogy többé vagy kevésbé szelektív úton az aromás szénhidrogének alkilezését katalizálják.

A 3 140 253 számú és a 3 367 854 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmakban leírták savval kezelt mordenit zeolitok alkalmazását monociklusos aromás szénhidrogének alkilezésében, azonban a beépült alkilcsoportok számának, valamint az alkilezés helyének szabályozása viszonylag behatárolt.

A 3 251 897 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmakban leírtak bizonyos kristályos alumino-szilikátokat, mint például ritka földfémcserelelt vagy protoncserelelt X és Y zeolitokat mono- és policiklusos aromás

szénhidrogének alkilezésében való felhasználásra olyan hőmérsékleten, amely nem haladja meg a 315,5 °C értéket (600 °F).

5 Az 56-133224 számú és az 58-159427 számú japán szabadalmakban leírtak savval kezelt mordenitkatalizátorokat, amelyeket benzol és monoalkil-benzolok gázfázisú alkilezésében alkalmaznak para-dialkil-benzolok előállítására céljából.

10 A 4 361 713 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalomban különféle zeolitkatalizátorokat írtak le, mint például ZSM-5, ZSM-11 és ZSM-12, amelyek halogénalapú reaktánsal kezelték, és ezek javított paraselektivitást mutattak, azonban a benzol és toluol alkilezésének konverziója alacsony volt.

15 Az A-202-752 számú európai szabadalomban leírták policiklusos aromás szénhidrogének, mint például naftalin alkilezését béta- és/vagy béta,béta'-izomereké, ahol az eljárásban alkil-aromás szénhidrogéneket alkalmaztak alkilezőszerként kristályos, közepes pórusnagyságú vagy nagy pórusméretű savas zeolitkatalizátor jelenlétében, amely kívánt esetben magnézium- és/vagy foszfortartalmú volt.

20 A 4 205 189 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalomban monogyűrűs, aromás szénhidrogének alkilezését írták le alkilezőszer segítségével, amely eljárásban zeolitkatalizátort alkalmaznak, ahol a zeolit szilícium-oxid/alumínium-oxid molaránya legalább 12, és zsugorodási indexe körülbelül 1-12 közötti. A reakciókörülmények ugyan megváltoztathatók, és így nagyobb para- vagy meta-izomer mennyiség keletkezhet, azonban az izomerarány szabályozása korlátozott volt.

25 A 4 731 497 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalomban leírták monoalkilszubsztituált benzolok alkilezési eljárását, amelyet hosszú szénláncú alfa-olefinek segítségével végeznek sav formájú zeolitkatalizátor jelenlétében. A katalizátor pórusmérete $(6,7-7,5) \cdot 10^{-10}$ m [6,7-7,5 Å (angstrom)] közötti, és a szilícium-oxid/alumínium-oxid tömegaránya körülbelül 30:1 - 2:1 közötti. Az alkilezés magas termeléssel a para-helyzetben történt meg, és az elreagált termék körülbelül 70%-ában a benzolgyűrű az alfa-olefin szénlánc kettes szénatomjához kapcsolódott.

30 A 56 156222 számú japán szabadalomban bifenil alkilezését írták le, amelyben szilícium-oxid-alumínium-oxid- vagy zeolitkatalizátort alkalmaztak és így monoalkilezett bifenil-izomer-keveréket állítottak elő, amelyben a para:meta-izomer arány 3:2 volt.

35 A 4 480 142 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalomban bifenil alkilezését írták le, amelyben savval kezelt montmorillonitkatalizátort alkalmaztak, és így fő reakciótermékként 2-etil-bifenil-vegyületet állítottak elő.

40 A 3 298/1967 japán szabadalmi közzétételi iratban aromás vegyület alkilezését írták le valamely olefin, alkil-halogenid vagy alkohol segítségével, amelyet alumínium-szilikát, mint például X zeolit vagy Y zeolit, vagy mordenit jelenlétében végeztek. A bifenil alkilezése kis konverzióval történt meg, és kis p,p'-dialkil-bifenil-szelektivitást mutatott.

A 4 283 573 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalomban fenolvegyületek reakcióját írták le olyan reaktív származékokkal, amelyek 6–20 szénatomszámú alkilcsoportot tartalmaznak. A reakciót kristályos zeolit, mint például mordenit jelenlétében végezték, és így a para-alkilszármazékok hozamát javították a fenolcsoportra vonatkoztatva, amely fenolcsoport előnyösen az alkilcsoport 2-helyzetéhez kapcsolódott.

Az EP–A 288 582 számú európai szabadalomban aromás szénhidrogének olefinekkel, alkoholokkal vagy alkil-halogenidekkel végzett alkilezését írták le mordenit zeolitkatalizátor jelenlétében, amelyet fluortartalmú vegyülettel kezeltek. A bifenil-propilén segítségével végzett propilezését írták le, és ez szelektíven p,p'-diizopropil-bifenilhez vezetett jó termeléssel.

Az EP–A 285 280 számú európai szabadalomban a bifenil szelektív para'-alkilezési reakcióját írták le, amelyet kis szénatomszámú alkén segítségével végeztek. Katalizátorként mordenit típusú katalizátort vagy ZSM–5 zeolitkatalizátort alkalmaztak. Mindkét katalizátor szilícium-oxid/alumínium-oxid mólaránya nem kisebb mint 10 volt.

A 4 891 448 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalomban policiklusos aromás vegyületek alkilezését írták le alkén reagensek segítségével zeolitkatalizátor jelenlétében. A reakció para-alkilezett izomerben gazdag izomerkeveréket eredményezett. A katalizátor savas mordenit zeolit, amelynek kristályszerkezete röntgendiffrakciós vizsgálat szerint Cmc_m szimmetriájú mátrix és három Cmmm szimmetriájú területre oszlik.

Az EP–A–0 366 515 számú irat alumíniummentes, kis és nagy pórusú mordenitkatalizátorok benzol alkilezésére történő alkalmazását ismerteti, melynek során olyan körülmények között dolgoznak, hogy a polialkil-benzolok képződését visszaszorítsák. Az EP–A–0 317 907 számú irat policiklusos aromás szénhidrogének nagy pórusú, alumíniummentes mordenit alkalmazásával történő szelektív alkilezését ismerteti.

Annak ellenére, hogy az aromás szénhidrogének alkilezésére számos eljárás és számos katalizátor áll rendelkezésre, továbbra is fennáll az igény javított katalitikus eljárás kidolgozására, amely lehetővé teszi az aromás szénhidrogének alkilezésének enyhe reakciókörülmények közötti, magas termeléssel és magas alkilezési helyzetre vonatkozó szelektivitással való végrehajtását.

A találmány tárgya eljárás aromás szénhidrogén-származékok katalitikus alkilezésére, amely monoalkil- és dialkilszubsztituált származékokat szolgáltat magas hozammal és szabályozható szelektivitással. A találmány tárgya továbbá katalizátor, amely alkalmas a fenti alkilezési eljárásban való felhasználásra.

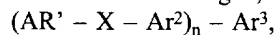
Felfedeztük, hogy az alumíniummentes, kis pórusméretű mordenit savas forma, amelyben a Si/Al atomarány legalább 10:1 érték, különösen alkalmas katalizátor aromás szénhidrogének alkilezési eljárásában. A katalizátor nagy alkilezési aktivitással rendelkezik, ugyanakkor nagy szelektivitású az alkilezés helyzetére és a bevezetett alkilcsoportok számára vonatkozóan is. Ez a típusú katalizátor megfelelően megválasztott reak-

ciókörülményekkel kombinálva lehetővé teszi, hogy az alkilezés kívánt helyzetű izomereket szolgáltatson, és különösen lehetővé teszi, hogy mono- és policiklusos aromás szénhidrogénekből dialkilszubsztituált származékokat állítsunk elő javított szelektivitással és javított termeléssel.

A találmány tárgya eljárás aromás szénhidrogén szelektív alkilezésére, melyre az jellemző, hogy az aromás szénhidrogént valamely alkilezőszerrel reagáltatjuk mordenit zeolitkatalizátor jelenlétében, és így kívánt alkilszármazékot állítunk elő, ahol a katalizátor alumíniummentes, kis pórusméretű mordenit savas forma, amelyben a Si/Al atomarány legalább 10:1.

A találmány tárgya továbbá eljárás alumíniummentes, kis pórusméretű mordenit – amelyben a Si/Al atomarány legalább 10:1 – alkalmazására katalizátorként mono- és policiklusos aromás szénhidrogének szelektív alkilezési eljárásában.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott aromás szénhidrogén (I) általános képletű mono- vagy policiklusos aromás szénhidrogén,



ahol az általános képletben

Ar¹, Ar² és Ar³ jelentése egymástól függetlenül lehet, nem szubsztituált vagy szubsztituált monociklusos vagy kondenzált vagy nem kondenzált policiklusos aromás csoport,

Ar³ jelentése továbbá lehet hidrogénatom,

X jelentése hiányozhat, vagy amennyiben jelen van, lehet oxigénatom, kénatom, karbonilcsoport, szulfonilcsoport vagy 1–4 szénatomszámú alkilcsoport,

n jelentése lehet 0 vagy 1, és amennyiben n jelentése 0, Ar³ jelentése hidrogénatomtól eltérő csoport, és (Ar¹ - X - Ar²)_n jelentése hidrogénatom.

A monociklusos és/vagy kondenzált vagy nem kondenzált policiklusos aromás csoport előnyösen fenilcsoport, 1,1'-bifenil-csoport, p-terfenilcsoport, naftilcsoport, fluorenilcsoport vagy antracencilcsoport, ahol valamennyi csoport kívánt esetben egy vagy több szubsztituenst tartalmazhat, amely szubsztituensek lehetnek hidrogénatom, hidroxilcsoport, 1–6 szénatomszámú alkoxicssoport, 1–4 szénatomszámú alkoxi-karbonil-csoport vagy 1–20 szénatomszámú alkilcsoport, amely maga is szubsztituenst tartalmazhat, ahol a szubsztituensek lehetnek halogénatom, hidroxilcsoport, 1–4 szénatomszámú alkoxicssoport, karboxilcsoport vagy 1–4 szénatomszámú alkoxi-karbonil-csoport, és ahol a monociklusos aromás csoport legalább egyik para- vagy meta-helyzete, vagy a nem kondenzált vagy kondenzált policiklusos aromás csoport legalább egy megfelelő helyzete nem szubsztituált.

Előnyös (I) általános képletű származékok azok, amelyekben

Ar¹ és Ar² mindegyikének jelentése fenilcsoport, és

Ar³ jelentése fenilcsoport, naftilcsoport vagy hidrogénatom, és minden egyes fenilcsoport és naftilcsoport 1 vagy 2 szubsztituenst tartalmazhat, amely szubsztituensek egymástól függetlenül le-

hetnek halogénatom, hidroxilcsoport, 1–6 szénatomszámú alkoxicssoport, karboxilcsoport, 1–4 szénatomszámú karboxi-alkil-csoport vagy 1–12 szénatomszámú alkilcsoport, amely kívánt esetben szubsztituált lehet, ahol a szubsztituensek lehetnek halogénatom, hidroxilcsoport, karboxilcsoport vagy 1–6 szénatomszámú alkoxicssoport, X jelentése hiányzik vagy oxigénatom, és n jelentése 0 vagy 1, és Ar³ jelentése hidrogénatomtól eltérő, továbbá, amennyiben n jelentése 0, akkor a (Ar¹ – X – Ar²)_n csoport jelentése hidrogénatom.

Előnyös (I) általános képletű aromás szénhidrogének a benzol, az 1–12 szénatomszámú alkil-benzol, a bifenil, a mono(1–12 szénatomszámú)-alkil-fenil-benzol, a p-terfenil, a difenil-éter, 1–4-difenoxi-benzol és a naftalin, amely szubsztituált vagy szubsztituálatlan lehet, ahol a szubsztituensek egy vagy két 1–12 szénatomszámú alkilcsoport.

Legelőnyösebb (I) általános képletű származékok a bifenil, az etil-benzol, a p-terfenil, a naftalin, és a difenil-éter, különösen előnyösen bifenil.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható alkilező reagensek a 2–20 szénatomszámú alkének, a 2–20 szénatomszámú poliolefinok, a 4–7 szénatomszámú cikloalkének, az 1–20 szénatomszámú alkanolok, az 1–20 szénatomszámú alkil-halogenidek és az 1–20 szénatomszámú alkil-aromás szénhidrogének. Jellemzően alkalmazható alkilező reagensek a 2–12 szénatomszámú alkének, az 1–12 szénatomszámú alkanolok, az 1–12 szénatomszámú alkil-halogenidek és az 1–12 szénatomszámú alkil-benzol-származékok, mint például az etilén, a propilén, az 1-butén, a 2-butén, az izobutén, az 1-pentén, a 2-pentén, az 1-hexén, a 2-hexén, az 1-oktén, az 1-decén, az 1-dodecén, a metanol, az etanol, az 1-propanol, a 2-propanol, az 1-butanol, a 2-butanol, a 2-metil-1-propanol, a 2-metil-2-propanol, az 1-pentanol, az 1-hexanol, az 1-oktanol, az 1-dekanol, az 1-dodekanol és az 1–12 szénatomszámú alkil-klorid, az 1–12 szénatomszámú alkil-bromid és az 1–12 szénatomszámú alkil-jodid, mint például metil-klorid, metil-bromid, metil-jodid, etil-klorid, 1-klór-propán, 2-klór-propán, 2-bróm-propán, 1-butil-klorid, 2-pentil-klorid, 2-pentil-bromid, 1-hexil-klorid, 2-hexil-klorid, 2-hexil-bromid, 1-oktil-klorid, 1-decil-klorid, 1-dodecil-klorid és a diizopropil-benzolok.

Előnyösen alkalmazható alkilezőszerek a 2–6 szénatomszámú alkének, az 1–6 szénatomszámú alkil-halogenidek és az 1–6 szénatomszámú alkanolszármazékok. Legelőnyösebben alkalmazható alkilezőszerek a 3–4 szénatomszámú alkének és a 3–4 szénatomszámú alkanolszármazékok, különösen a propén, az 1-butén, a 2-butén, az izobutén, az 1-propanol, a 2-propanol, az 1-butanol, a 2-butanol és a 2-metil-2-propanol.

Az eljárásban legelőnyösebben alkalmazható alkilezőszerek a propén, az izobutén, a 2-propanol és a 2-butanol, különösen a propén és a 2-propanol.

A találmány szerinti alkilezési eljárásban alkalmazott alapvető katalizátort kis pórusméretű mordenitből

állítjuk elő. A mordenit egy alumínium-szilikát, amely általában körülbelül 5:1 Si/Al atomarányal rendelkezik. Ennek szerkezetét és tulajdonságait leírták Zeolite Molecular Sieves, D. W. Breck 122–124, és 162–163. oldal (J. Wiley, 1974) közleményben.

A kristályszerkezet tetraédersorozatot tartalmaz, amely SiO₄- és AlO₄-alapú. Ezek elrendezése kéttípusú csatornát eredményez: az egyik csatornát 6 tagú gyűrűk határozzák meg, amelyeknek szabad nyílása 2,9·10⁻¹⁰ m × 5,7·10⁻¹⁰ m (2,9 × 5,7 Å), a másik csatornát pedig 12 tagú gyűrűk határozzák meg, amelyeknek szabad nyílása 6,7·10⁻¹⁰ m × 7·10⁻¹⁰ m (6,7 × 7 Å) a c tengely mentén. Kéttípusú mordenit létezik, amelyeket adszorpciós jellemzőik alapján különböztethetünk meg egymástól: a nagy pórusú mordenitek, amelyek például benzolt és olyan molekulákat adszorbeálnak, amelyeknek kinetikus átmérőjük körülbelül 6,6·10⁻¹⁰ m (6,6 Å), és a kis pórusú mordenitek, amelyek lehetnek természetesek és szintetikusak, és amelyek csak kisebb molekulákat adszorbeálnak, amelyeknek kinetikus átmérőjük körülbelül 4,4·10⁻¹⁰ m (4,4 Å). A kis pórusméretű mordenitekben a diffúzió korlátozottsága valószínűleg annak a következménye, hogy amorf anyag található csatornarendszerében, továbbá, hogy a kationok természete jellemző és/vagy, hogy kristályszerkezeti hibák vannak jelen a mordenit c tengely irányában. A mordeniteket továbbá jellemezhetjük morfológiai különbségek alapján is: a nagy pórusméretű mordenitek általában szferolit formájúak, míg a kis pórusméretű mordenitek általában rúd formájúak. A kis pórusméretű mordenitek fenti jellemzőit leírták F. Raatz és munkatársai J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 79, 2299–1589 (1988) és D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves 122–125, (J. Wiley – 1974) közleményekben.

A találmány szerinti katalizátort ismert eljárásokkal állíthatjuk elő kis pórusméretű mordenit zeolitból, amely kationként alkálifém- vagy alkáliföldfém- vagy ammóniumionokat tartalmazhat.

A kiindulási kis pórusméretű mordenit előnyösen alkálifém-tartalmú mordenit, legelőnyösebben nátrium-tartalmú mordenit. Az előállítás eljárást leírták például az 1 411 753 számú franciaországi szabadalomban. Az ilyen kiindulási kis pórusméretű mordenitanyagok a kereskedelemben kaphatók, mint például ZM-060 mordenit, amely a La Grande Paroisse (Franciaország) terméke.

Az ilyen előnyösen alkalmazható mordenit szigorúan meghatározott krisztallográfiai jellemzőkkel rendelkezik. A mordenit – amint ezt a szokásos röntgendiffrakciós vizsgálattal meghatároztuk – olyan kristályszerkezetű, amely többségében Cmcm szimmetriájú doméneket tartalmaz, és lényegében mentes Cmmm szimmetriájú doménektől. Az elnevezés alatt – hogy a kristályszerkezet többségében ilyen doméneket tartalmaz – azt értjük, hogy a kristályszerkezet általában több mint 90 tömeg%-ban, előnyösen több mint 95 tömeg%-ban, és legelőnyösebben több mint 99 tömeg%-ban Cmcm szimmetriájú doménekből épül fel. A lényegében ilyen doménmentes kifejezés alatt azt értjük, hogy a szokásosan alkalmazott röntgendiffrakciós vizs-

gálattal mordenitben Cmmm szimmetriájú domének nem fedezhetők fel. Ez azt jelenti, hogy a Cmmm szimmetriájú domének lehetséges mennyisége a mordenitben kisebb mint 0,5 tömeg%, előnyösen kisebb mint 0,01 tömeg%. Ez a kiindulási nátrium-mordenit 0,7 szimmetriaindexszel rendelkezik, és legnagyobb részében aggregált rudak együtteséből áll. A rudak átlagos hossza körülbelül $50\,000 \cdot 10^{-10}$ m (50.000 Å), metszetük hexagonális, körülbelül $10\,000 \cdot 10^{-10}$ m (10.000 Å) átlagszélességgel és körülbelül $3000 \cdot 10^{-10}$ m (3000 Å) átlagmagassággal.

Általában ezek a rúdformák aggregálva fordulnak elő, az aggregált rúd méret 1–1000 µm közötti, jellemzően 1–100 µm közötti. Az aggregátum méreteit Sym-patec lézer részecskeanalizálóval határoztuk meg, miután a mordenitet vízben diszpergáltuk ultrahangfürdő segítségével. A röntgendiffrakciós spektrumot Siemens D–500 berendezéssel mértük, amelyben referenciaként K-alfa-1 rézvonalat alkalmaztunk.

A fenti mordenit egyetlen sejtje az alábbi elemanalízis-formulával rendelkezik: $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{40}\text{O}_{94} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. A Si/Al atomarány 4,5–6,5 közötti, jellemzően 6 értékhez közeli. A szárított mordenit nátriumtartalma 4–6,5 tömeg% közötti, jellemzően körülbelül 5,3 tömeg%. A szilícium-, az alumínium- és a nátriumtartalmat induktíven kapcsolt plazmaemissziós spektroszkópia segítségével határoztuk meg, amelyet Philips PV8490 berendezéssel végeztünk, és a mérés során argonplazmát alkalmaztunk 6000–11 000 K között.

A fent leírt kiindulási anyag, kis pórusméretű mordenit nem adszorbeálja a benzolt vagy a bifenilt jelentős mennyiségben. Ennek a mordenitnek szorpciós kapacitása bifenil esetében körülbelül 0,01–0,02 g/g mordenit zeolit a szárított mordenitre számítva. A bifenil-szorpciót úgy mértük, hogy a mordenitet 200 °C hőmérsékleten bifenillel telített héliumáramba helyeztük mindaddig, amíg a mordenit telítődött, amely telítődést lángionizációs detektálással határoztuk meg, amely detektálást az átáramló héliumáram bifeniltartalmának meghatározására alkalmaztunk a szorpciós edény kimeneti nyílásánál.

A találmány szerinti alkilezési eljárásban alkalmazható mordenitkatalizátor a kis pórusméretű alumíniummentesített mordenit savformája, amelyet úgy állítunk elő, hogy a kis pórusméretű mordenit zeolitot alumíniummentesítjük.

A zeolit alumíniummentesítése olyan eljárás, amelyet nagyobb Si/Al atomarányú zeolitot nyerünk. Ezt az eljárást vagy úgy végezhetjük, hogy a kristályszerkezetben jelen lévő alumíniumatomokat izomorf módon helyettesítjük például szilíciumatomokkal, vagy az alumíniumatomokat extraháljuk anélkül, hogy ezeket a kristályszerkezetben helyettesítsenék. Az izomorf helyettesítést például úgy végezhetjük, hogy a mordenitet magas hőmérsékleten SiCl_4 -gőzzel reagáltatjuk. Az extrakciós eljárással az alumíniumot a katalizátor szerkezetéből úgy extrahálhatjuk, hogy a katalizátort ásványi savval vagy szerves savval, vagy komplexképző reagenssel kezeljük. Jellemzően egy nátrium- vagy ammónium-mordenit anyagot extrakciós eljárást haj-

tunk végre. Más eljárás mordenitek alumíniummentesítésére a hidrotermális kezelés, amelyet savas kilúgozás követ. Ezt az eljárást általában ammónium-mordeniteken hajtják végre. További eljárás mordenitből alumíniumatomok extrahálására, amelyet előnyösen ammónium-mordenit esetében alkalmazunk, a termikus kezelés, amelyet savas kilúgozás követ. Az általános alumíniummentesítési eljárást úgy végezzük, hogy a kiindulási zeolitot egyszer vagy több alkalommal a fenti alumíniummentesítő eljárások valamelyikének vetjük alá, vagy ezen eljárások kombinációját alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljárásban katalizátorként alkalmazható mordenitet előnyösen úgy alumíniummentesítjük, hogy egy vagy több kombinált hidrotermikus és savas kezelést alkalmazunk. Ezt a kombinált kezelést általában az ammónium- vagy protonformájú kis pórusméretű mordeniten hajtjuk végre.

Jellemzően, a találmány szerinti eljárásban alkalmazható katalizátort kis pórusméretű nátrium-mordenitből állíthatjuk elő kombinált kezelési eljárással, amely az alábbi egymás után követő lépésekkel jellemezhető.

- a) A nátriumionok cseréje ammóniumionokra vagy protonokra.
- b) Gőz jelenlétében végzett termikus kezelés (a továbbiakban gőzölés vagy „hidrotermális kezelés”).
- c) Vizes, savas oldattal végzett kezelés.

Jellemző eljárás szerint a katalizátort az alábbiaknak megfelelően állítjuk elő.

- a) A kiindulási mordenit nátriumionjait ammóniumionokra cseréljük ki úgy, hogy a mordenitet ionizálható ammóniumsók vizes oldatával kezeljük, amely sók előnyösen ammónium-nitrát vagy ammónium-acetát, és amelyek moláris koncentrációja általában nagyobb, mint 0,5, továbbá a kezelést általában 20 °C – 150 °C közötti hőmérsékleten végezzük.
- Kívánt esetben ezt a kationcserélő eljárást megismételhetjük, és eközben vizes mosást alkalmazhatunk vagy nem alkalmazunk vizes mosást.
- b) Kívánt esetben a nátriumion-extrahálást úgy végezhetjük, hogy a kiindulási mordenitet híg ásványi vagy szerves savval kezeljük.
- Általában a maradék nátriumtartalom a szárított katalizátor tömegére számítva kisebb mint 1 tömeg%, előnyösen kisebb mint 0,5 tömeg% és jellemzően kisebb mint 0,1 tömeg%.
- c) A termikus kezelést úgy végezzük, hogy az a) lépésben nyert ammónium-mordenitet vagy proton-mordenitet legalább 10 percen át általában 300 °C – 900 °C közötti hőmérsékleten kezeljük olyan atmoszférában, amely legalább körülbelül 1 tömeg% gőzt tartalmaz. A mordenitet előnyösen körülbelül 400 °C – 800 °C közötti hőmérsékleten kezeljük legalább 20 percen át olyan atmoszférában, amely legalább 5 tömeg% gőzt tartalmaz. A kezelést továbbá végrehajthatjuk úgynevezett öngőzölési eljárás segítségével, amely azzal jellemezhető, hogy a mordenitet zárt atmoszférában kalcináljuk, vagy végrehajthatjuk bármely más alkalmas, szakirodalomban ismert kalcinálási eljárással. A gőzön kívül az atmoszféra általában szokásos gázt vagy gáz-

keveréket tartalmaz, amely a szakirodalomban ismert, és amelynek komponensei nem fejtenek ki mérgező vagy nemkívánatos hatást a mordenitre. Alkalmas gázok és gázkeverékek például a nitrogén, a hélium és a levegő.

A hidrotermikus kezelés során az ammóniumionok lebomlanak és így proton(sav)formájú mordenit keletkezik.

c) A b) lépésben nyert kalcinált mordenitet ezután savas kezelésnek vetjük alá, amely azzal jellemezhető, hogy a mordenitet vizes, savas oldattal előnyösen valamely ásványi sav vizes oldatával reagáltatjuk.

Ezt a kezelést előnyösen úgy végezzük, hogy a mordenitet 0,1 n – 12 n töménységű, erős ásványisav-oldatban legalább 10 percen át 20 °C – 150 °C közötti, előnyösebben 80 °C – 150 °C közötti hőmérsékleten keverjük.

Ezután szárítás előtt a mordenitet egyszer vagy több alkalommal vizes, savas oldattal és/vagy vízzel moshatjuk. Ezután a mordenitet jellemzően 80 °C – 150 °C közötti hőmérsékleten szárítjuk.

Kívánt esetben a gőz jelenlétében végzett termikus kezelést és az ezt követő savas kezelést egyszer vagy többször megismételhetjük. Kívánt esetben az utolsó savas kezelést termikus kezelés követheti, amelyet beadagolt gőz jelenléte nélkül végzünk, és 400 °C – 700 °C közötti hőmérsékleten hajtunk végre.

A hidrotermikus kezelés következtében az alumíniumatomok kilökődnek a katalizátor kristályos szerkezetéből, és általában a porózus rendszerben csapódnak le. Az ezt követő savas kezelés során az alumíniumrészecskék legnagyobb része feloldódik és a katalizátorból eltávozik. A kombinált hidrotermikus és savas kezelés eredményeként az eltávolított alumínium mennyisége, általában több mint 50 tömeg%-a a teljes eredeti alumíniumtartalomnak, előnyösen ennek több mint 80 tömeg%-a, és legelőnyösebben ennek több mint 90 tömeg%-a. Az eltávolított alumínium mennyiségét szabályozhatjuk az alumíniummentesítési eljárás körülményeinek megválasztásával. Ez az alumíniumeltávolítási kezelés megnöveli a Si/Al atomarányt eredeti értékéről, amely 6 körüli, olyan Si/Al atomarányra, amely legalább 10:1. A találmányban alkalmazott mordenitek általában 20:1 és 1000:1 közötti, előnyösebben 30:1 – 200:1 közötti, előnyösen 60:1 és 150:1 közötti, és legelőnyösebben 80:1 és 120:1 közötti Si/Al atomarányval rendelkeznek.

A fenti leírásba beleértendő, hogy a Si/Al atomarány a teljes atomarány, amely a mordenitben található teljes mennyiségű szilícium és alumínium aránya (a rácsszerkezetben és ezen kívül) és így a kristályos mátrix (rácsszerkezet) Si/Al atomaránya jelentősen eltérhet ettől, és ez lehet nagyobb, mint 1000:1 arány is.

A fent leírt kombinált kezelés, amelyet az alumíniumeltávolítás céljából végzünk, azt eredményezi, hogy a kis pórusméretű mordenitkatalizátor porozitása jelentősen megváltozik. Amennyiben a kristályos rácsszerkezetből az alumíniumatomok körülbelül 20%-át eltávolítjuk a fenti kombinált gőzölési és savas kezelési eljárással, a porózus rendszer a továbbiakban felszaba-

dul, és nagyobb molekulákat – mint például bifenilt – is képes a katalizátor porózus rendszere befogadni.

A porózus rendszer szabaddá válása, amely azt eredményezi, hogy körülbelül $6,6 \cdot 10^{-10}$ m (6,6 Å) kinetikus átmérőjű molekulák diffúzióját is lehetővé teszi, mint például a bifenil diffúzióját, a porózus rendszer módosulásának a jele.

A kis pórusméretű mordenitek pórusrendszere általában mikropórusokból [amelyek sugara $(3-15) \cdot 10^{-10}$ m (3–15 Å)], mezopórusokból [amelyek sugara $(15-1000) \cdot 10^{-10}$ m (15–1000 Å)] és makropórusokból [amelyek sugara $1000 \cdot 10^{-10}$ m (1000 Å) feletti] áll.

A blokkoló atomok eltávolításával új pórusok is keletkeznek, mint ahogy ezt az is mutatja, hogy a kiindulási kis pórusméretű nátrium-mordenit kombinált kezelése után a benne található mezopórus és makropórus térfogata megnövekszik.

A kombinált hidrotermális és savas kezelés eredményeképpen a bifeniladszorpció jellemzően körülbelül 0,016 g/g mordenitértékről körülbelül 0,05–0,12 g/g mordenitértékre növekszik a szárazkatalizátor tömegére számítva. A pórustérfogatot a szakirodalomban ismert eljárásokkal számíthatjuk, mint például S. Lowell Introduction to Powder Surface Area (J. Wiley, 1979) közleménye. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható alumíniummentes kis pórusméretű mordenit savas forma jellemzően olyan pórusrendszerű, amelyben a teljes pórusrendszerre vonatkoztatva a mezo- plusz makropórusrendszer térfogataránya 0,2–0,5 közötti.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható jellemző mordenitkatalizátor jellemzői az alábbiak:

- savforma, azaz olyan forma, amelyben lényegében minden kation proton,
- a Si/Al atomarány 20:1 – 200:1 közötti,
- a szimmetriaindex 0,7–2,6 közötti,
- a bifeniladszorpció-kapacitás 0,05–0,12 g/g katalizátor a szárazkatalizátorra számítva,
- a mezopórus plusz makropórus térfogataránya a teljes pórustérfogatra számítva 0,2–0,5 közötti,
- a kristályos szerkezet Cmmm szimmetriájú mátrix, és lényegében mentes a Cmmm szimmetriától,
- rudakból képződött aggregátumforma.

A szimmetriaindexet a mordenit zeolit röntgen-diffrakciós spektrumából nyerjük. A szimmetriaindex a (111) és (241) reflexiók csúcsmagasságának összege osztva a (350) reflexió csúcsmagasságával. Ez jellemzően a kiindulási kis pórusú mordenit esetében 0,5 és 0,8 közötti, míg a fenti alumíniummentesítési kezelés utáni mordenit esetében jellemzően 0,7 és 2,6 közötti.

Kívánt esetben a kis pórusméretű nátrium-, ammónium- vagy proton-mordenit a gőzkezelés vagy savkezelés előtt vagy után méretében csökkenthető a szakirodalomban ismert eljárások segítségével, amely lehet például kereszt-levegősugaras őrlés. Az alább leírt példákban alkalmazott katalizátor előállításánál ezt a kezelést Alpine Aeroplex 200 AFG berendezéssel végeztük. A méretben redukált katalizátor méretei 0,1–1000 µm, jellemzően 0,1–100 µm. A legelőnyösebb részecskeméret 0,1–10 µm.

A találmány szerinti eljárásban a mordeniteket katalizátorként alkalmazhatjuk bármely szakirodalomból ismert formában. Ez a forma például lehet közvetlen porforma vagy alkalmas hordozó- és/vagy kötőanyagokkal kombinálva, vagy ezen kombinálás nélkül előállított más szakirodalomból ismert forma, mint például por, préselt forma, labdac, tableta, granulátum, gömb és hasonló forma. Az alkalmazott hordozó- vagy kötőanyagok inertek lehetnek, vagy saját maguk is katalitikus jellemzővel rendelkezhetnek, amely utóbbi összeférhető a mordenitkatalizátor katalitikus aktivitásával. Ilyen alkalmazható anyagok például az oxidok, mint például az alumínium-oxid, a szilícium-oxid, a magnézium-oxid és a szilícium-alumínium-oxid, az aktív szén, a kovaföld és a különböző anyagok. A találmány szerinti alkilezési eljárásban alkalmazható katalizátorforma előállítási eljárásai a szakirodalomból ismertek.

A találmány szerinti eljárásban lényegében bármely katalizátor és aromás szénhidrogén-tömegarány alkalmazható, azonban gyakorlati szempontból ez az arány olyan vonatkozásban korlátozott, hogy a konverzió sebessége nem válhat elfogadhatatlanul alacsonnyá. A katalizátor:aromás szénhidrogén tömegaránya általában 1:1000 és 1:0,1, előnyösen 1:5000 és 1:1, előnyösebben 2:100 és 1:10, és legelőnyösebben 5:100 közötti.

Az alkilezőszer:aromás szénhidrogén aránya változhat aszerint, hogy hány alkilcsoportot kívánunk az aromás szénhidrogénbe bevezetni, továbbá, hogy milyen alkilezőszert alkalmazunk, illetve milyen aromás szénhidrogént alkilezünk, és végül milyen katalizátort és milyen reakciókörülményeket, mint például hőmérsékletet, nyomást, reakcióidőt és reaktortípust alkalmazunk. Általában az alkilezőszer:aromás szénhidrogén molaránya 0,5–5 érték bevezetendő alkilcsoportokként – amelyet az aromás szénhidrogénbe kívánunk bevezetni – jellemzően 0,7–2 és legelőnyösebben 1:1 közötti.

A találmány szerinti alkilezési eljárást bármely szakaszos vagy folyamatos típusú, szakirodalomból ismert alkilezőreaktorban végezhetjük, amely lehet például fix ágyas reaktor, iszapolt ágyas reaktor vagy fluidizált ágyas reaktor, továbbá ellenáramú reaktor és hasonló reaktorok. Az alkilezési reakciót végrehajthatjuk úgy, hogy az alkilezőszer és/vagy az aromás szénhidrogén folyadék- vagy gáz-halmazállapotú, vagy úgy, hogy az aromás szénhidrogén vagy alkilezőszer a másik komponens oldószereként szerepel, vagy kívánt esetben oldószerekben is végezhetjük, amely oldószerek a reakciókörülmények között inert. Ezen túlmenően az aromás szénhidrogént közvetlenül a reakció kezdetekor a kívánt mennyiségű alkilezőszerrel elegyíthetjük, vagy ennek elegyítését a reakció előrehaladásával folyamatosan is végezhetjük.

Az alkalmazott optimális reakció-hőmérséklet és -nyomás függ az egyéb reakciókörülményektől, az aromás szénhidrogén típusától, az alkilezőszer fajtájától, továbbá attól, hogy milyen reakcióterméket kívánunk előállítani. Jellemzően a reakció-hőmérséklet 100 °C – 400 °C, előnyösen 150 °C – 300 °C közötti.

Az alkilezési eljárást általában 1 kPa – 4000 kPa, jellemzően 10 kPa – 1000 kPa, előnyösen 10 kPa – 500 kPa közötti nyomásértéken hajtjuk végre.

Az optimális reakcióidő, amely ideig az aromás szénhidrogént és az alkilezőszert elegyítjük a katalizátor jelenlétében, nagymértékben függ az aromás szénhidrogén típusától, az alkilezőszer típusától, a katalizátor fajtájától, a reaktor típusától, az egyéb reakciókörülményektől és a kívánt reakciótermék fajtájától. A reakcióidő igen nagy mértékben változhat, és lehet néhány másodperc – több óra időtartam. Az optimális reakcióidőt könnyen meghatározhatja a szakember szakirodalomból ismert eljárások alkalmazásával.

A találmány szerinti eljárásban nyert termékek alkilezett mono- vagy policiklusos aromás szénhidrogének keverékei, amelyek izomerkeverékek; és az alkilezett izomereloszlást szabályozhatjuk és eltolhatjuk nagyobb koncentrációjú kívánt para- vagy lineáris izomer irányba, illetve nagyobb koncentrációjú meta- vagy elágazó izomer irányába úgy, hogy megfelelő reakciókörülményeket választunk.

A para- vagy lineáris alkilezett izomerek azok, amelyekben az alkilcsoport vagy -csoportok az aromás szénhidrogén-molekula ellenkező végein kapcsolnak, és így a legkisebb kritikus átmérővel rendelkező terméket eredményeznek.

A meta- vagy elágazó izomerek azok, amelyekben legalább egy alkilcsoport meta- vagy ekvivalens helyzetben kapcsolódik az aromás szénhidrogénhez. Ezen utóbbi molekulák nagyobb kritikus átmérőjűek a para- vagy lineáris alkilezett izomerekkel összehasonlítva.

A bifenil alkilezése esetében például a para-alkilezett termék a para,para'-diizopropil-bifenil és a meta-alkilezett termék, a meta,para'-diizopropil-bifenil. A naftalin alkilezése esetében például egy lineárisan alkilezett termék a 2,6-diizopropil-naftalin és egy elágazó alkilezett termék a 2,7-diizopropil-naftalin.

Egy adott aromás szénhidrogén esetében az optimális kívánt alkilezett aromás szénhidrogén izomer vagy izomerkeverék előállításához szükséges reakciókörülményeket a szakirodalomból ismert eljárásokkal határozhatjuk meg. A megfelelő reakciókörülményeket például úgy választhatjuk meg, hogy megvizsgáljuk a reakciótermék összetételének változását (például gázkromatográfia vagy gázkromatográfia-tömegspektroszkópia analízis segítségével) tesztelések során egy vagy több reakcióparaméter alkalmazása mellett, amikor például a hőmérsékletet és a nyomásértéket változtathatjuk. Az alább leírt 4–19. példákban bemutatjuk, hogy az alkilezett izomereloszlást megváltoztathatjuk, és a kívánt izomer/izomerkeverék arányt kedvezően befolyásolhatjuk.

A találmány szerinti eljárásban a bifenil alkilezési eljárása során, amennyiben az egyéb reakciókörülményeket lényegében ugyanolyan értéken tartjuk, a reakció hőmérséklete befolyásolja a termékeloszlást, és amennyiben ez legelőnyösebben 175 °C – 220 °C közötti, akkor kívánt termékként para,para'-diizopropil-1,1'-bifenil keletkezik, amennyiben a hőmérsékletet 200 °C – 275 °C között tartjuk, kívánt termékként meta,para'-diizopropil-1,1'-bifenilt kapunk.

Az aromás szénhidrogén szelektív izomerekké történő alkilezését, amely a jelen találmány célja, úgy értékelhetjük, hogy megvizsgáljuk, milyen a kiindulási szénhidrogén konverziója, milyen az átalakítás szelektivitása az egyes kívánt izomer irányában, és hogy milyen az ilyen izomer hozama a nyers alkilezési termékben. Konverzió alatt a kiindulási aromás szénhidrogén mol%-át értjük, amely az alkilezési reakcióban átalakult.

A találmány szerinti alkilezési eljárásban a konverzió nagymértékben függ az aromás szénhidrogén típusától, az alkilezőszer típusától, a reakció hőmérsékletétől és nyomásától, a katalizátor minőségétől, továbbá az eljárás foganatosítási módjától, azaz attól, hogy ez folytonos vagy szakaszos eljárás. Szakaszos eljárás esetében a konverzió legalább 5%-nál nagyobb, jellemzően legalább 30%, előnyösen legalább 50%, és legelőnyösebben legalább 70%.

Egy adott alkilezett izomerre vonatkozó szelektivitás alatt a kiindulási aromás szénhidrogén azon mol%-át értjük, amely a kívánt izomerré alakult át. A szelektivitást továbbá kifejezhetjük úgy is, hogy a keletkezett termékek közötti megoszlást adjuk meg, azaz például egy adott dialkilezett izomer mol%-át adjuk meg a dialkilezett összes izomer teljes mennyiségére vonatkoztatva. A bifenil propénnel végzett reakciójának nyersteleme a reakció körülményeitől és a katalizátortól függően tartalmazhat olyan alkilezett keveréket, amely para,para'-dialkil-izomerben gazdag vagy meta,para'-dialkil-izomerben gazdag vagy meta,para'- és meta,meta'-dialkil-izomer-keverékben gazdag. Jellemzően a találmány szerinti eljárás szelektivitása egy adott dialkil-izomerre vonatkoztatva a dialkilezett bifenil molekulacsaládon belül 20 mol%–90 mol% közötti.

A találmány szerinti eljárásban egy adott dialkilezett izomer szelektivitása a dialkilezett termékcsaládra számítva legalább 20 mol%, előnyösen legalább 30 mol%, és legelőnyösebben legalább 50 mol%.

Bármely adott izomer termelése vagy hozama a nyers alkilezett aromás szénhidrogén-keverékben a konverzió- és a szelektivitásértékek szorzata.

Az alábbi példákön részletesen bemutatjuk a találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátort és az eljárást. A példák nem jelentik az eljárás korlátozását. Valamennyi százalékértéket, hacsak másként nem jelezzük, mol%-ban adjuk meg. Hacsak másként nem jelezzük, a „hozzáadott nyomás”-érték alatt az alkilező reagens nyomását értjük, amelyet a reakció indításakor hozzáadunk ahhoz a nyomáshoz, amely a reakció hőmérsékletén a reakcióelegy nyomása. A „hozzáadott nyomást” a reakció időtartama alatt fenntartjuk.

A kiindulási mordenit kis pórusméretű nátrium- vagy ammónium-mordenit, amely sorrendben a ZM-060 és a ZM-101 termék és a La Grande Paroisse, France terméke.

A 22–26. példák és a 29–31. példák összehasonlító példák, és abból a célból közöljük azokat, hogy a találmány szerinti katalizátor egyedülálló katalitikus jellemzőit bemutassuk. Ezek a példák bemutatják, hogy az aromás szénhidrogének alkilezése igen kis mértékben, vagy nem történik meg, amennyiben nem alumínium-

mentesített kis pórusméretű mordenitsavat alkalmazunk katalizátorként, és kisebb szelektivitással, valamint hozammal történik meg, amennyiben alumíniummentesített kis pórusméretű mordenitsav-formát alkalmazunk katalizátorként, amennyiben az alumíniummentesítési eljárás során ennek előállításában gőzölést (hidrotermikus kezelést) nem alkalmaztunk.

1. példa

10 Katalizátor-előállítás

ZM-060 kis pórusméretű nátrium-mordenitet alakítunk át ammóniumformává ammónium-nitrát vizes oldattal végzett kezelés segítségével az alábbiak szerint: 400 g nátrium-mordenitet elegyítünk 1 liter 100 g ammónium-nitrátot tartalmazó vizes oldattal. Az elegyet 4 órán át 60 °C hőmérsékleten keverjük, majd a képződött ammónium-mordenitet szűrővel kinyerjük, és 7 pH-értékű ionmentes vízzel mossuk. Az ammónium-mordenitet hidrotermikus kezelésnek vetjük alá, atmoszferikus nyomáson vízszintes kemencében, amelyet 250 n liter/óra levegőárammal kezelünk. A hőmérsékletet fokozatosan 680 °C értékre emeljük 150 °C/óra sebességgel. A levegőbe körülbelül 300 °C hőmérséklettől kezdődően gőzt vezetünk. A gőz mennyiségét te-
 15 lítő segítségével szabályozzuk. A vízáram 80 g/óra értékhez közelít. 5 órán át 680 °C hőmérsékleten ilyen körülmények között tartjuk a kemencét, majd a kemence forrását leállítjuk, és 300 °C hőmérsékletérték elérésekor a gőzarárat leállítjuk. Ezután a mordenitet 90 °C
 20 hőmérsékleten 3 órán át erős keverés közben 6 n vizes, salétromsavoldattal reagáltatjuk. A katalizátort leszűrjük, majd 2×70 °C hőmérsékleten ionmentes vízzel mossuk. A szilárd anyagot végül 10 órán át 150 °C hő-
 25 mérsékleten szárítjuk. A katalizátor analízise az alábbi eredményt szolgáltatja: Si/Al atomarány 100:1; teljes pórustérfogat 0,328 ml/g; szimmetriaindex 1,68; a mezo- plusz makro-porozitás aránya a teljes porozitásra számítva 0,33.

40 2. példa

Katalizátor-előállítás

ZM-060 kis pórusméretű mordenitet alakítunk át ammóniumformává ammónium-nitrát vizes oldat alkalmazásával, az 1. példában leírt eljárásnak megfelelően.

Az ammónium-mordenitet ezután hidrotermikus kezelésnek vetjük alá atmoszferikus nyomáson, vízszintes, forgó csőkemencében, amelyet 560 °C hőmérsékletre melegítünk és folyamatos üzemben működtetünk.
 45 Az ammónium-mordenitet folytonosan tápláljuk a forgó kemencében és ezen a magas hőmérsékleten gőzzel érintkeztetjük. A kemence működését úgy szabályozzuk, hogy a mordenit egy óra időtartamon át tartózkodjon a magas hőmérsékletű zónában. A kemencébe vizet táplálunk olyan sebességgel, hogy 25 °C hőmérsékleten mérve 80 g/óra vizet biztosítsunk. Ezután a mordenitet álló kemencében kezeljük atmoszferikus nyomáson, amely kemencét 250 n liter/óra levegővel érintkeztetünk. A hőmérsékletet fokozatosan 680–700 °C értékre
 50 emeljük 150 °C/óra sebességgel. A levegőbe körülbelül

300 °C elérésekor gőzt vezetünk. A gőz koncentrációját telítő segítségével biztosítjuk. A vízáram közel 80 g/óra érték.

A kemencét 4 órán át ilyen körülmények mellett 680–700 °C hőmérsékleten tartjuk, majd a fűtést leállítjuk, és amikor a hőmérséklet 300 °C értékre esik, a gőzáramot is leállítjuk. Ezt közvetően a mordenitet 3 órán át 90 °C hőmérsékleten erős keverés közben 6 n vizes salétromsavval reagáltatjuk. A katalizátort leszűrjük, és 2 × 70 °C hőmérsékleten ionmentes vízzel, majd 1 × 60 °C hőmérsékleten 1 n vizes salétromsavval és végül 70 °C hőmérsékleten ionmentes vízzel mossuk. Ezután a mordenitet 10 órán át 150 °C hőmérsékleten szárítjuk. A katalizátor analízise az alábbi értékeket mutatja: Si/Al atomarány 80:1; teljes pórustérfogat 0,27 ml/g; szimmetriaindex 1,63; mezo- plusz makro-porozitás aránya a teljes porozitásra vonatkoztatva 0,35.

3. példa

Katalizátor-előállítás

ZM–060 kis pórusméretű nátrium-mordenitet táplálunk Alpine Aeroplex 200 AFG berendezésbe, amelyet 5 × 10⁵ Pa bevezetési nyomással szobahőmérsékleten működtetünk, és amelyen az áthaladás sebessége 4 kg/óra. A részecskekiválasztót 11 fordulat/perc értéken működtetjük, hogy 0,9–9 μm részecskeméretű mordenitet nyerjünk. Ezt a részecskeméretben csökkentett mordenitet először ammóniumcserének vetjük alá az 1. példában leírt eljárásnak megfelelően, majd egy első hidrotermikus kezelést végzünk 620 °C hőmérsékleten vízszintes, rotációs csökemencében, és ezt követően savas kezelést végzünk a 2. példában leírt eljárás szerint. Ezután a mordenitet egy második hidrotermikus kezelésnek vetjük alá 680–700 °C közötti hőmérsékleten, majd második savas kezelést alkalmazunk, és egy végső szárítókezelést alkalmazunk a 2. példa szerinti eljárásnak megfelelően. A kapott katalizátor analízise az alábbi eredményeket mutatja: Si/Al atomarány 90:1; teljes pórustérfogat 0,303 ml/g; szimmetriaindex 1,61; mezo- plusz makroporozitás aránya a teljes porozitásra vonatkoztatva 0,40.

4. példa

Etil-benzol-alkilezés – para-szelektivitás

2 literes Parr nyomás alatti rázatásos autoklávban 700 g etil-benzolt, 35 g vagy az etil-benzol tömegére számítva 5% 1. példa szerinti katalizátort, és propilént elegyítünk 160 °C hőmérsékleten 0,8 × 10⁵ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 2 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiával végzett analízise 79,6% konverziót, 20,6% meta-izopropil-etil-benzol-termelést és 54,5% para-izopropil-etil-benzol-termelést mutat. A teljes konverzió 95,4%-a mono-izopropil-etil-benzol-izomerek. A para-izopropil-etil-benzol szelektivitása 68,5%, és a meta-izopropil-etil-benzol szelektivitása 25,9%.

5. példa

Etil-benzol-alkilezés – meta-szelektivitás

7 liter térfogatú, Parr nyomás alatti autoklávban rázatás közben, 700 g etil-benzolt és 35 g vagy az etil-

benzol tömegére számított 5% 2. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten, 0,3 × 10⁵ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiával végzett analízise azt mutatja, hogy a konverzió 95,1%-os, a meta-izopropil-etil-benzol hozama 49,7%, a para-izopropil-etil-benzol hozama 33,1%. A mono-izopropil-etil-benzol-izomerek összege a teljes konverzió 88,3%-a. A para-izopropil-etil-benzol szelektivitása 34,8%, és a meta-izopropil-etil-benzol szelektivitása 52,3%.

6. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – para-szelektivitás

300 ml térfogatú, nyomás alatti autoklávban rázatás közben 80 g 1,1'-bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 3. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten 1 × 10⁵ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 6 órán át. A reakcióelegy analízise gázkromatográfiával végzett analízise az alábbiakat mutatja: 93,5% konverzió; 65% para,para'-diizopropil-bifenil-termelés; 12,7% meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 84,2%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 69,5%, és a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 13,6%.

7. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – para-szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomáson autoklávban rázatás közben 800 g 1,1'-bifenilt és 40 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 200 °C hőmérsékleten 0,8 × 10⁵ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 6 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 62,4%, a para,para'-diizopropil-bifenil-hozam 34,2%, a meta,para'-diizopropil-bifenil-hozam 6,7%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 66,1%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 54,7%, a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 10,7%.

8. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – para-szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 800 g 1,1'-bifenilt és 40 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten 7 × 10⁵ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 87,0%, a para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 40,5%, a meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 20,2%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 72,7%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 46,6%, és a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 23,2%.

9. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – para-szelektivitás

200 mg 1. példa szerinti katalizátort üveg mikroreaktorba helyezünk, és ezt 200 °C hőmérsékletű kemencébe helyezzük. Ezt a katalizátorágyat 200 °C hő-

mérsékleten, $1,6 \times 10^3$ Pa 1,1'-bifenilt és 4×10^4 Pa propilént tartalmazó héliumárammal érintkeztetjük. A gáz-elegy teljes áramlási sebessége 36 ml/perc, és a bifeniltömeg óránkénti térbessége 1,2 g bifenil/óra/g katalizátor. 70 perc elteltével a reakcióelegy gázkromatográfiás analízise 36,7% konverziót mutat. A para,para'-diizopropil-bifenil hozama 20,5%, a meta,para'-diizopropil-bifenil hozama 3,3%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes bifenilkonverzió 66,5%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 55,8%, és a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 9,0%.

10. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – meta-szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 800 g 1,1'-bifenilt és 40 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort propilénnel reagáltatunk 250 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 6 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise 93,6% konverziót mutat. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 11,4%. A meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 35,4% és a meta,meta'-diizopropil-bifenil-termelés 8,0%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 59,8%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 12,2%. A meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 37,8%. A meta,meta'-diizopropil-bifenil szelektivitása 8,5%.

11. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – meta-szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 800 g 1,1'-bifenilt és 40 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 275 °C hőmérsékleten $0,2 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 6 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 94,1%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 8,2%, a meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 26,9%, és a meta,meta'-diizopropil-bifenil-termelés 17,1%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 57,4%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 8,7%, a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 28,6%, és a meta,meta'-diizopropil-bifenil szelektivitása 18,2%.

12. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – meta-szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 800 g 1,1'-bifenilt és 40 g vagy a bifenil tömegére számítva 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 200 °C hőmérsékleten $0,2 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 92,2%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 11,3%. A meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 32,0%, és a meta,meta'-diizopropil-bifenil-termelés 11,0%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 60,0%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil

szelektivitása 12,3%, a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 34,6% és a meta,meta'-diizopropil-bifenil szelektivitása 11,9%.

5 13. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – meta-szelektivitás

200 mg 1. példa szerinti katalizátort üveg mikroreaktorba helyezünk, és a reaktort 200 °C hőmérsékletű kemencébe helyezzük. Ezt a katalizátorágyat 200 °C hőmérsékleten $1,6 \times 10^3$ Pa 1,1'-bifenil- és 8×10^3 Pa izopropanol-tartalmú héliumárammal érintkeztetjük. A teljes gáz-elegy áramlási sebessége 36 ml/perc, és a bifeniltömeg óránkénti térfogatsebessége 1,2 g bifenil/óra/g katalizátor. 70 perc időtartam után a reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 59,3%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 9,8%, a meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 26,4%, és a meta,meta'-diizopropil-bifenil-termelés 5,3%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes bifenil konverzió 70%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 16,5%. A meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 44,5%, és a meta,meta'-diizopropil-bifenil szelektivitása 8,9%.

25 14. példa

Bifenil-éter-alkilezés – para-szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomás alatti autoklávban rázatás közben 800 g difenil-étert és 40 g vagy a difenil-éter tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 225 °C hőmérsékleten 1×10^5 Pa propilén hozzáadott nyomás alkalmazásával 5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 76,6%. A para,para'-diizopropil-difenil-éter-termelés 35,3%. A meta,para'-diizopropil-difenil-éter-termelés 16,5%. A diizopropil-difenil-éter-termékek összege a teljes konverzió 69,6%-a. A para,para'-difenil-éter szelektivitása 46,0%. A meta,para'-diizopropil-difenil-éter szelektivitása 21,5%.

40 15. példa

Difenil-éter-alkilezés – meta-szelektivitás

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g difenil-étert és 4 g vagy a difenil-éter tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 92,4%. A para,para'-diizopropil-difenil-éter-termelés 27,5%. A meta,para'-diizopropil-difenil-éter-termelés 36,0%. A diizopropil-difenil-éter-termékek összege a teljes konverzió 74,8%-a. A para,para'-diizopropil-difenil-éter szelektivitása 29,7%. A meta,para'-diizopropil-difenil-éter szelektivitása 39,0%.

55 16. példa

Naftalin-alkilezés – lineáris szelektivitás

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g naftalint és 4 g vagy a naftalin tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 220 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa

hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 3 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 89,0%. A 2,6-diizopropil-naftalin-termelés 34,4%, és a 2,7-diizopropil-naftalin-termelés 11,8%. A diizopropil-naftalin-termékek összege a teljes konverzió 51,7%-a. A 2,6-diizopropil-naftalin szelektivitása 38,7%, és a 2,7-diizopropil-naftalin szelektivitása 13,3%.

17. példa

Naftalin-alkilezés – elágazó szelektivitás

2 liter térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás alkalmazásával 800 g naftalint és 40 g vagy a naftalin tömegére számított 5% 2. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 1,5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 82,3%. A 2,6-diizopropil-naftalin-termelés 15,0% és a 2,7-diizopropil-naftalin-termelés 9,4%. A diizopropil-naftalin-termékek összege a konverzió 32,5%-a. A 2,6-diizopropil-naftalin szelektivitása 18,2%, és a 2,7-diizopropil-naftalin szelektivitása 11,5%.

18. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – para-szelektivitás

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk 1-buténnel 225 °C hőmérsékleten $1,1 \times 10^5$ Pa hozzáadott 1-butén nyomás alkalmazásával 8 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 79,7%. A para,para'-diizobutil-bifenil-termelés 43,9%. A meta,para'-diizobutil-bifenil-termelés 6,8%. A diizobutil-bifenil-izomerek összege a teljes konverzió 64,3%-a. A para,para'-diizobutil-bifenil szelektivitása 55,50%, és a meta,para'-diizobutil-bifenil-szelektivitása 8,5%.

19. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés – meta-szelektivitás

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 1. példa szerinti katalizátort reagáltatunk 1-buténnel 250 °C hőmérsékleten $1,1 \times 10^5$ Pa hozzáadott 1-butén nyomás alkalmazásával 7 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 86,9%. A para,para'-diizobutil-bifenil-termelés 17,9%. A meta,para'-diizobutil-bifenil-termelés 19,4%. A diizobutil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 45,2%-a. A para,para'-diizobutil-bifenil szelektivitása 20,6%, és a meta,para'-diizobutil-bifenil szelektivitása 22,3%.

20. példa

Katalizátor-előállítás

ZM-060 kis pórusméretű nátrium-mordenitet reagáltatunk ammónium-nitráttal az 1. példa szerinti eljárásnak megfelelően, hogy a nátriumionokat ammóniumionokra cseréljük. A katalizátort termikus kezeléssel alumíniummentesítjük, amelyet gőz jelenlétében végzünk az 1. példa szerinti eljárásnak megfelelően. A kezelést 5 órán át 620 °C hőmérsékleten végezzük.

Miután a katalizátort lehűtöttük, ezt 90 °C hőmérsékleten 6 n vizes salétromsavval reagáltatjuk erős keverés közben 3 óra időtartamon át. A katalizátort leszűrjük, 2×70 °C hőmérsékleten ionmentes vízzel mossuk.

5 A szilárd anyagot végül 10 órán át 150 °C hőmérsékleten szárítjuk. A katalizátor analízise az alábbiakat mutatja: Si/Al atomarány 50:1; szimmetriaindex 1,85; teljes pórustérfogat 0,32 ml/g; a mezo- plusz makroporozitás aránya a teljes porozitáshoz viszonyítva 0,422.

10

21. példa

Katalizátor-előállítás

A 20. példa szerint előállított katalizátort tovább alumíniummentesítjük termikus kezelés segítségével, amelyet gőz jelenlétében végzünk az 1. példa szerinti eljárásnak megfelelően. A kezelést 5 órán át 700 °C hőmérsékleten végezzük. A katalizátort miután lehűtöttük, 110 °C hőmérsékleten 4 órán át erős keverés közben 8 n vizes salétromsavval reagáltatjuk. A katalizátort ezután leszűrjük, és 70 °C hőmérsékleten kétszer ionmentes vízzel mossuk. A szilárd anyagot végül 10 órán át 150 °C hőmérsékleten szárítjuk. A katalizátor analízise az alábbi eredményeket mutatja: Si/Al atomarány 150:1; szimmetriaindex 2,18; teljes pórustérfogat 0,31 ml/g; mezo- plusz makroporozitás aránya teljes porozitásra vonatkoztatva 0,45.

20

25

22. összehasonlító példa

Katalizátor-előállítás

30 ZM-060 kis pórusméretű nátrium-mordenitet savas formává alakítunk 1 n vizes sósavval végzett kezelés segítségével az alábbiaknak megfelelően: 20 g kis pórusméretű nátrium-mordenitet 30 percen át szobahőmérsékleten erős keverés közben 200 ml 1 n vizes sósavval reagáltatunk. A kialakult proton-mordenit-formát leszűrjük, majd 7 pH eléréséig ionmentes vízzel mossuk. A visszanyert szilárd anyagot 100 °C hőmérsékleten levegőn szárítjuk, majd 2 órán át levegőáramban 700 °C hőmérsékletre melegítjük, és végül szobahőmérsékletre hűtjük. Ezután a mordenitet 6 n vizes salétromsavval reagáltatjuk 2 órán át erős keverés közben, visszafolytatás melletti forráshőmérsékleten. A katalizátort leszűrjük, és 7 pH eléréséig ionmentes vízzel mossuk. A katalizátor analízise az alábbi eredményeket mutatja: Si/Al atomarány 10:1; szimmetriaindex 1,58; teljes pórustérfogat 0,216 ml/g; mezo- plusz makroporozitás aránya 0,18; felhasználás előtt a katalizátort 2 órán át 700 °C hőmérsékleten levegőn végzett hevítéssel aktiváljuk.

30

35

40

45

50

23. összehasonlító példa

Katalizátor-előállítás

50 ZM-101 kis pórusméretű ammónium-mordenitet 2 órán át levegőáramban 700 °C hőmérsékletre hevítünk, majd szobahőmérsékletre hűtünk. A mordenitet ezután visszafolytatás melletti forráshőmérsékleten 2 órán át erős keverés közben 6 n vizes salétromsavoldattal reagáltatjuk. A katalizátort leszűrjük, majd 7 pH eléréséig ionmentes vízzel mossuk. A katalizátor analízise az alábbi eredményeket mutatja: Si/Al atom-

60

arány 20:1; szimmetriaindex 1,56; teljes pórustérfogat 0,285 ml/g; mezo- plusz makroporozitás a teljes porozitásra vonatkoztatva 0,42; felhasználás előtt a katalizátort 2 órán át levegőn 700 °C hőmérsékletre hevítve aktiváljuk.

24. összehasonlító példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 1,6 g vagy a bifenil tömegére számított 2% 22. példa szerinti katalizátort propilénnel reagáltatunk 250 °C hőmérsékleten $8,2 \times 10^5$ Pa össznyomás alkalmazásával 4 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 2,15%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 0,1%. A diizopropil-bifenil-származékok összege a teljes konverzió 7,3%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 5,48%.

25. összehasonlító példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 1,6 g vagy a bifenil tömegére számított 2% 23. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten $8,2 \times 10^5$ Pa össznyomás alkalmazásával 4 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 36,0%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 4,9%, a meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 0,7%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 16,6%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 13,7%, és a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 2,1%.

26. összehasonlító példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 22. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 250 °C hőmérsékleten 5×10^5 Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 4 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 5,6%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 0,2%, a diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 4,7%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 3,5%.

27. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 20. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 200 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 4 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 33,4%. A para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 12,0%. A meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 1,3%. A diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 41,8%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 35,9%, és a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 3,9%.

28. példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban rázatás közben 80 g bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 21. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 200 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 4 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 8,0%, a para,para'-diizopropil-bifenil-termelés 1,3%, a meta,para'-diizopropil-bifenil-termelés 0,1%, a diizopropil-bifenil-termékek összege a teljes konverzió 18,5%-a. A para,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 16,2%, a meta,para'-diizopropil-bifenil szelektivitása 1,7%.

29. összehasonlító példa

Katalizátor-előállítás

ZM-101 kis pórusméretű ammónium-mordenitet, amelynek Si/Al atomaránya 5,8:1, fokozatosan 600 °C hőmérsékletre melegítünk 150 °C/óra sebességgel 4 óra időtartamra. A hevítést állókemencében végezzük, amelyet levegőárammal mosunk át. A kapott szilárd anyag lehűtés utáni analízise azt mutatja, hogy a katalizátor savformájú.

30. összehasonlító példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

300 ml térfogatú Parr nyomásos autoklávban, amelyet rázatunk, 80 g bifenilt és 4 g vagy a bifenil tömegére számított 5% 29. példa szerinti katalizátort reagáltatunk propilénnel 200 °C hőmérsékleten $0,8 \times 10^5$ Pa hozzáadott propilénnyomás alkalmazásával 5 órán át. A reakcióelegy gázkromatográfiás analízise szerint a konverzió 0,4%. A meta,para'-diizopropil-bifenil termelése 0,02% és a para,para'-diizopropil-bifenil termelése 0,05%.

31. összehasonlító példa

1,1'-Bifenil-alkilezés

200 mg 29. példa szerinti katalizátort üveg mikroreaktorba mérünk, amelyet 200 °C hőmérsékletű kemencébe helyezünk. A katalizátorágyat 200 °C hőmérsékleten $1,6 \times 10^3$ Pa 1,1'-bifenilt és 6×10^4 Pa propilént tartalmazó héliumárammal érintkeztetjük. A gázelegy teljes áramlása 36 ml/perc. A bifeniltömeg óránkénti térfogatarama 1,2 g bifenil/óra/g katalizátor. Gázkromatográfiás analízis szerint 70 perc után a reakcióelegyben a konverzió 1,6%, és a mono-izopropil-bifenil-termelés 1,6%. Diizopropil-bifenil nem mutatható ki a reakcióelegyben.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás policiklusos aromás szénhidrogének szelektív alkilezésére az aromás szénhidrogén és egy alkilezőszer zeolitkatalizátor jelenlétében végrehajtott alkilezésével a megfelelő alkil-szubsztituált származék előállítására, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként alumíniummentesített, kis pórusméretű, savformájú mordenitet alkalmazunk, amelyben a Si/Al atomarány leg-

alább 10:1, és amely lényegében mentes a Cmmm szimmetriájú doménektől.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mordenitkatalizátor rúdformák aggregátuma, Si/Al atomaránya 20:1 – 1000:1 közötti, szimmetriaindex 0,7–2,6, bifeniilszorpciós kapacitása 0,05–0,12 g/g katalizátor a szárított katalizátorra számítva, és a mezopórus plusz makropórus térfogataránya a teljes pórustérfogatra számítva 0,2–0,5 közötti.

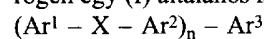
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor Si/Al atomaránya 80:1 és 120:1 közötti.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kis pórusméretű mordenitként egy vagy több kombinált hidrotermikus és savas kezeléssel alumíniummentesített katalizátort alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kis pórusméretű nátrium-mordenitből az alábbi sorrendi lépéseket tartalmazó eljárás szerint előállított katalizátort alkalmazunk:

- a) a nátriumionok cseréje ammóniumionokra vagy protonokra,
- b) termikus kezelés gőz jelenlétében, és
- c) vizes, savas oldattal végzett kezelés.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a policiklusos aromás szénhidrogén egy (I) általános képletű



vegyület, ahol az általános képletben

Ar¹, Ar² és Ar³ jelentése egymástól függetlenül nem szubsztituált vagy szubsztituált monociklusos, vagy kondenzált vagy nem kondenzált policiklusos aromás csoport,

Ar³ jelentése továbbá hidrogénatom,

X jelentése hiányzik vagy oxigénatom, kénatom, karbonilcsoport, szulfonilcsoport vagy 1–4 szénatomszámú alkilencsoport, és

n jelentése 1.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű aromás szénhidrogénben

Ar¹ és Ar² jelentése egyaránt fenilcsoport, és

Ar³ jelentése fenilcsoport, naftilcsoport vagy hidrogénatom, és ahol a naftilcsoport, továbbá valamennyi fenilcsoport egy vagy két szubsztituenst tartalmazhat, ahol a szubsztituensek egymástól függetlenül lehetnek: hidrogénatom, hidroxilcsoport, 1–6 szénatomszámú alkoxicssoport, karboxilcsoport, karboxi-(1–4 szénatomszámú alkil)-csoport vagy 1–12 szénatomszámú alkilcsoport, amely kívánt esetben szubsztituált lehet, ahol a szubsztituens lehet halogénatom, hidroxilcsoport, karboxilcsoport vagy 1–6 szénatomszámú alkoxicssoport,

X jelentése hiányzik vagy oxigénatom, és

15 n jelentése 1.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű aromás szénhidrogén bifenil, p-terfenil, difenil-éter vagy naftalin, előnyösen bifenil.

20 9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alkalmazott alkilezőszer 2–20 szénatomszámú alkén, 2–20 szénatomszámú poliolefin, 4–7 szénatomszámú cikloalkén, 1–20 szénatomszámú alkanol, 1–20 szénatomszámú alkil-halogenid vagy (1–20 szénatomszámú alkil)-(aromás szénhidrogén).

25 10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alkilező reagens 2–6 szénatomszámú alkén, 1–6 szénatomszámú alkil-halogenid vagy 1–6 szénatomszámú alkanol, előnyösen propén vagy 2-propanol.

30 11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bifenilt dialkilezünk propilén segítségével.

35 12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor röntgen-diffrakciós analízis szerint kristályos szerkezetű, és többségében Cmcm szimmetriájú doméneket tartalmaz, és lényegében mentes a Cmmm szimmetriájú doménektől.