

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199682  
(11) (B2)



URAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 18 07 77

(21) (PV 4755-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 07 76  
(706981) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 2/66  
C 07 C 15/02

(72)

Autor vynálezu

KAEDING WARREN WILLIAM, WESTFIELD  
a YOUNG LEWIS BREWSTER, KENDALL PARK (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

MOBIL OIL CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. a.)

## (54) Způsob ethylace toluenu nebo ethylbenzenu

1

Vynález se týká způsobu selektivní konverze určitých monoalkylbenzenů na para-dialkylbenzeny za použití určitého katalyzátoru, kterým je krystalický aluminosilikátový zeolit.

Alkylace aromatických uhlovodíků za použití krystalických aluminosilikátových katalyzátorů již byla nedávno popsána. Patent USA č. 2 904 697 popisuje alkylaci aromatických uhlovodíků olefinem v přítomnosti krystalického aluminosilikátu obsahujícího kov, který má jednotnou velikost pórů asi 6 až 15 Å. Patent USA č. 3 251 897 popisuje alkylaci aromatických uhlovodíků v přítomnosti krystalických aluminosilikátových zeolitů typu X nebo Y, zejména takových typů zeolitů, ve kterých je kationtem kation vzácných zemin a/nebo vodíku. Patenty USA č. 3 751 504 a 3 751 506 popisují alkylaci aromatických uhlovodíků olefiny v parní fázi, například alkylaci benzenu ethylenem v přítomnosti zeolitu typu ZSM-5.

Jako ethyltoluen, tak diethylbenzen jsou cennými chemikáliemi. Lze je dehydrogenovat za vzniku jednak vinyltoluenu a jednak divinylbenzenu. Přítomnost větších množství o-isomerů v dehydrogenační násadě je vysoce nežádoucí, poněvadž tyto isomery mají tendenci k uzavření kruhu za vzniku odpovídajících indenů a indanů, kte-

2

ré se obtížně oddělují od požadovaných vinylaromatických sloučenin. V důsledku toho bylo až dosud nutné odstraňovat před dehydrogenací o-isomery z násady tvořené ethyltoluenem nebo diethylbenzenem nákladnou destilací.

Kdyby byl ethyltoluen nebo diethylbenzen dostupný ve formě v podstatě neobsahující příslušný o-isomer, nebylo by nutno provádět drahé předběžné odstraňování tohoto isomeru. Ethyltoluen ani diethylbenzen však nejsou až dosud v takové formě dostupné.

Nyní byl v souvislosti s vynálezem vyvinut způsob výroby ethyltoluenu nebo diethylbenzenu, který v podstatě neobsahuje nežádoucí o-isomer, takže lze vypustit až dosud potřebné nákladné čištění. Způsobem podle vynálezu lze vyrábět p-ethyltoluen nebo p-diethylbenzen buď selektivně jako jediný isomer, nebo jako hlavní isomer ve směsi s menším množstvím m-isomeru, spolu se stopovým nebo žádným množstvím o-isomeru.

Předmětem vynálezu je způsob ethylace toluenu nebo ethylbenzenu, vyznačený tím, že se toluen nebo ethylbenzen uvádí do styku s ethylačním činidlem při teplotě 250 až 600 °C, tlaku 9,81 kPa až 9810 kPa, hmotnostní hodinové prostorové rychlosti

0,1 až 100 h<sup>-1</sup>, a molárním poměru monoalkylbenzenu k ethylačnickému činidlu v násadě v rozmezí 1 až 10 v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího krystalický aluminosilikátový zeolit, který má aktivitu vyjádřenou pomocí hodnoty  $\alpha$  v rozmezí 2 až 5000, kapacitu sorpce xyleny vyšší než 1 g/100 g zeolitu, dobu sorpce o-xyleny pro 30 % shora uvedené kapacity vyšší než 10 minut, přičemž kapacita sorpce a doba sorpce jsou měřeny při 120 °C a tlaku xyleny 0,6 ± 0,1 kPa, přičemž poměr silika : alumina v krystalickém aluminosilikátovém zeolitu je alespoň 12 a hodnota C-indexu leží přibližně v rozmezí 1 až 12. Výrazů silika a alumina je v podlohách používáno pro kysličník křemičitý a hlinitý, C-index je definován dále, hmotnostní hodinová prostorová rychlost se vztahuje na hmotnost celého katalyzátoru, tj. na součet hmotností účinného katalyzátoru a pojiva.

Ethylace toluenu nebo ethylbenzenu \* se přednostně provádí tak, aby podíl p-isomeru v produktu byl podstatně vyšší než je jeho normální rovnovážná koncentrace a aby byl přednostně vyšší než 50 % hmotnostních, vztaheno na celkový ethyltoluenový nebo diethylbenzenový produkt. K tomu slouží přednostní konverzní podmínky, které jsou tyto: teplota 300 až 500 °C, hmotnostní hodinová prostorová rychlost 2,5 až 7,5 h<sup>-1</sup> a molární poměr toluenu nebo ethylbenzenu k ethylačnickému činidlu 2 až 8. Ethylačnickým činidlem může být ethylen, ethylalkohol, ethylhalogenid, diethylether, ethylmerkaptan nebo diethylsulfid.

Krystalický aluminosilikát, kterého se používá jako katalyzátoru při způsobu podle vynálezu, nabývá potřebné kombinace vlastností tím, že se předem modifikuje. Modifikace se provádí například tak, že se kombinuje s 0,5 až 40 hmot. % kysličníků fosforu, antimonu, boru, uranu, hořčiku, zinku a/nebo vápníků, s výhodou tím, že se kombinuje s 1 až 25 hmotnostními % kysličníku fosforu tím, že se kombinuje s 1 až 25 hmot. % kysličníku hořečnatého, tím, že se kombinuje s 1 až 20 hmot. % kysličníku boru, tím, že se kombinuje s 6 až 40 hmot. % kysličníku antimonu nebo tím, že se kombinuje s několika z těchto kysličníků jak je uvedeno shora. Předběžné modifikace krystalického aluminosilikátového zeolitu se může provést dále působením páry při teplotě 250 až 1000 °C po dobu 0,5 až 100 hodin nebo tím, že se na něj uloží uhlíkaté úsady (předběžně se zakoksuje) v množství 2 až 75 hmot. %. Rovněž tyto dva způsoby modifikace lze aplikovat individuálně, dohromady nebo odděleně v kombinaci s kterýmkoliv jedním nebo kterýmkoliv více způsoby založenými na kombinaci s kysličníky, uvedenými shora. Přednostním krystalickým aluminosilikátovým zeolitem je ZSM-5, který může být smíšen s pojivem, přičemž zeolit typicky tvoří 30 až 70 hmot. proc. směsi.

Podle vynálezu se shora popsané uhlovodíkové prekursory tvořící násadu uvádějí za podmínek konverze do styku s ložem částic katalyzátoru sestávajícího z krystalického aluminosilikátu, který má 1. aktivitu definovanou pomocí hodnoty  $\alpha$  v rozmezí od asi 2 do asi 5000, 2. kapacitu sorpce xyleny vyšší než 1 g/100 g zeolitu a 3. dobu sorpce o-xyleny pro 30 % shora uvedené kapacity vyšší než 10 minut, přičemž kapacita sorpce a doba sorpce jsou měřeny při 120 °C a tlaku xyleny 0,6 ± 0,1 kPa.

Hodnota  $\alpha$  odráží relativní aktivitu katalyzátoru vzhledem k vysoce aktivnímu krakovacímu katalyzátoru na bázi siliky-aluminy. Pro určení  $\alpha$  hodnoty, tak jak je tento termín v podlohách používán, se určuje konverze n-hexanu při asi 538 °C. Konverze se mění měněním prostorové rychlosti v rozsahu konverze n-hexanu 10 až 60 %, určí se konstanta na jednotkový objem zeolitu a tato hodnota se porovná s hodnotou pro siliko-aluminový katalyzátor, jehož aktivita při 538 °C slouží jako referenční hodnota. Katalytická aktivita katalyzátorů se pak vyjadřuje jako násobek této standardní hodnoty, tj. hodnoty pro siliko-aluminový standard. Siliko-aluminový referenční katalyzátor obsahuje asi 10 hmot. % aluminy, přičemž zbytek tvoří silika. Tato metoda stanovování  $\alpha$ -hodnoty (modifikovaná metoda popsaná shora) je důkladně popsána v Journal of Catalysis sv. VI. str. 278 až 287, 1966.

Měření kapacit sorpce uhlovodíků a rychlosti sorpce se účelně provádí gravimetricky na termováhách. Uvedeným měřením se zjistilo, že aby byl katalyzátor dostatečně selektivní na p-dialkylsubstituované benzeny, musí tím rovnovážnou kapacitu sorpce xyleny, a to buď p-, m- o-xyleny nebo jejich směsi, přednostně p-xyleny, poněvadž tento isomer dosahuje rovnováhy v nejkratší době, alespoň 1 g na 100 g zeolitu, přičemž měření se provádí při teplotě 120 °C a tlaku xyleny 0,6 ± 0,1 kPa a dále, že musí mít sorpční dobu o-xyleny pro 30 % této kapacity větší než 10 minut (za stejných podmínek teploty a tlaku).

Zeolity, které mají velmi vysokou selektivitu při výrobě p-dialkylbenzenu vyžadují velmi dlouhou dobu, která dosahuje až 1000 minut nebo je i vyšší, pro sorpci o-xyleny v množství 30 % celkové kapacity sorpce xyleny. U těchto látek je vhodnější určovat dobu sorpce do nižšího stupně sorpce, například dobu sorpce pro 5, 10 nebo 20 % kapacity sorpce. Doba sorpce pro 30 % kapacity se pak může stanovit odhadem pomocí následujícího vztahu (v případě měření doby sorpce pro 5 % kapacity)

$$t_{0,3} = F \cdot t_{0,05} ,$$

kde

$t_{0,3}$  znamená dobu sorpce pro 30 % kapacity,

to,05 znamená dobu sorpce pro 5 % kapacity,

F představuje faktor, jehož hodnota pro dobu sorpce pro 5, 10 a 20 % kapacity je uvedena v následující tabulce

% kapacity sorpce	Hodnota faktoru F sloužícího pro odhad doby sorpce pro 30 % kapacity sorpce
5	36
10	9
20	2,2

Stanovení velikosti krystalů zeolitu se může provádět pomocí běžné elektronové mikroskopie (SEM), přičemž nejmenší rozměr krystalu se u určitého krystalu bere jako jeho rozměr. Krystalické aluminosilikátové zeolity, které tvoří podstatnou složku katalyzátorů podle vynálezu jsou charakteristické tím, že jejich rozměr krystalů je větší než asi 0,5  $\mu\text{m}$ . Množství zeolitu s touto velikostí krystalů má být takové, aby měl zeolit řídicí vliv na požadovanou selektivní výrobu p-dialkylsubstituovaných benzenů. Obvykle má převážné množství zeolitu, které je v katalyzátoru přítomno, tj. množství nad 50 hmot. % a přednostně až 100 hmot. procent shora uvedený rozměr krystalů.

Kromě elektronové mikroskopie je jako prostředek pro výběr krystalických aluminosilikátových zeolitů účinných jako katalyzátorů při způsobu podle vynálezu, užitečné měření kapacity sorpce uhlovodíků a rychlosti této sorpce. Tato měření se provádějí účelně gravimetricky na termováhách.

Ukládání uhlíkatých úsad na katalyzátoru, které se běžně označují jako „koks“ a které vznikají rozkladem uhlovodíků, obvykle probíhá v průběhu reakce, jako například methylace toluenu v přítomnosti popsaného katalyzátoru při vyšší teplotě. Předběžné zakoksování (předkoksování) katalyzátoru se obvykle provádí tak, že se nejprve používá při požadované reakci katalyzátoru nezakoksovaného, přičemž v průběhu reakce se koks ukládá na povrchu katalyzátoru. Množství koksu na katalyzátoru se pak reguluje ve shora uvedeném rozmezí od asi 15 do asi 75 hmotnostních % periodickými regeneracemi, které se provádějí vystavením katalyzátoru kyslíkaté atmosféře za zvýšené teploty.

Jednou výhodou použití shora popsaného katalyzátoru je snadnost s jakou se regeneruje. Po používání předkoksovaného katalyzátoru po provádění požadované reakce po takovou dobu, že aktivita katalyzátoru se sníží až do bodu, kdy je další použití neekonomické, se může katalyzátor snadno regenerovat vypálením přebytku koksu v kyslíkaté atmosféře například ve vzduchu, obvykle při teplotě přibližně v rozmezí 400 až 700 °C. Při této operaci se může kataly-

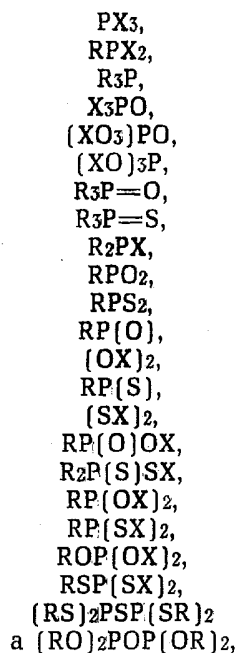
zátor zbavit koksu v podstatě úplně, takže je nutno katalyzátor podrobit předkoksování nebo se může katalyzátor při regeneraci vypalováním zbavit koksu jen částečně, přičemž zbytek koksových úsad, tj. množství, které je přibližně v rozmezí od 15 do 75 hmot. %, se na povrchu katalyzátoru ponechá. Takto regenerovaného katalyzátoru lze pak dále použít při požadované selektivní výrobě p-xylenu.

Podle přednostního provedení vynálezu se může použít krystalického aluminosilikátového zeolitu po předběžné modifikaci, která spočívá v selektivním zakoksování, tj. v uložení alespoň asi 1 hmot. % a obvykle asi 2 až asi 40 hmot. % uhlíkatých úsad na povrchu katalyzátoru, vztaženo na hmotnost celého katalyzátoru. Pokud se používá zeolitu v podstatě v čisté formě nebo v kombinaci s pojivem způsobujícím malé koksování, jako se silikou, je hmotnostní procentuální podíl koksu na katalyzátoru obvykle v rozmezí od 2 do 10 hmot. %. Když se zeolit kombinuje s pojivem, které má vysokou tendenci ke koksování, jako s aluminou, je obsah koksu v celkovém katalyzátoru přibližně v rozmezí od 1 do 40 hmot. proc. Předkoksování se může provést tak, že se katalyzátor uvede do styku s uhlovodíkovou zásadou, například s toluenem za velmi přísných podmínek nebo alternativně při sníženém poměru koncentrací vodík/uhlovodík, tj. při poměru 0 až 1 mol vodíku k uhlovodíku po dobu postačující k vyloučení požadovaného množství koksu na katalyzátoru.

Předběžná modifikace zeolitu se může vhodně provést také tak, že se zeolit kombinuje s malým množstvím, obvykle s asi 2 až asi 30 hmot. % obtížně redukovatelného kysličníku, jako kysličníku antimonu, fosforu, boru, hořčíku, uranu, zinku a/nebo vápníku. Smísení požadovaného kysličníku se zeolitem se může snadno provést tak, že se zeolit smísí s roztokem vhodného sloučeniny prvku, který se má zavést, pak se katalyzátor vysuší a nakonec se kalcinací sloučenina prvku převede do formy oxidu.

Podle výhodného provedení se shora uvedená modifikace pomocí obtížně redukovatelných kysličníků provádí tak, že se do katalyzátoru zavede současně kysličník fosforu a hořčíku. Příprava takového katalyzátoru (který je obzvláště účinný při disproporcionaci toluenu) se provádí ve dvou stupních. V prvním stupni se krystaly zeolitu v takové formě, že prakticky neobsahují alkalický kov, tj. obsahující méně než asi 1,5 hmot. % alkalického kovu a ve kterých je alespoň část původních asociovaných kationtů nahrazena kationty vodíku, uvedou do styku se sloučeninou fosforu.

Reprezentativními sloučeninami obsahujícími fosfor jsou deriváty spadající do skupin sloučenin definovaných obecnými vzorci

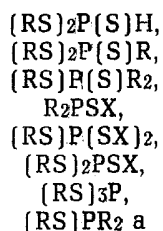


kde

R představuje alkyl- nebo aryl-, jako fenylskupinu,

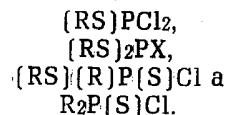
X znamená vodík, R nebo halogenid.

Tyto sloučeniny zahrnují primární fosfiny vzorce  $RPH_2$ , sekundární fosfiny vzorce  $R_2PH$  a terciární fosfiny vzorce  $R_3P$ , jako butylfosfin, terciární fosfinoxydy vzorce  $R_3PO$ , jako tributylfosfinoxid, terciární fosfinsulfidy vzorce  $R_3PS$ , fosfonové kyseliny (primární vzorce  $RP(O)(OX)_2$ , a sekundární vzorce  $R_2P(O)OX$ , jako je benzenfosfonová kyselina, odpovídající thioderiváty vzorců  $RP(S)(SX)_2$  a  $R_2P(S)SX$ , estery fosfonových kyselin, jako je diethylfosfonát obecných vzorců  $(RO)_2P(O)H$ , dialkylalkylfosfonáty vzorců  $(RO)_2P(O)R$  a alkyldialkylfosfináty vzorců  $(RO)P(O)R_2$ , fosforné kyseliny vzorce  $R_2POX$ , jako je kyselina diethylfosforová, fosfity primární vzorce  $(RO)P(OX)_2$ , sekundární vzorce  $(RO)_2POX$  a terciární vzorce  $(RO)_3P$ , estery, jako je monopropylester, alkyldialkylfosfinity vzorce  $(RO)PR_2$  a dialkylalkylfosfonitové estery vzorce  $(RO)_2PR$ . Může se použít též odpovídajících thioderivátů, jako sloučenin vzorců



$(RS)_2PR$ . Jako příklady esterů kyseliny fosforité lze uvést trimethylfosfit, triethylfosfit, diisopropylfosfit, butylfosfit a pyrofosfity, jako tetraethylpyrofosfit. Alkylové skupiny v uvedených sloučeninách obsahují 1 až 4 atomy uhlíku.

Jako jiné vhodné sloučeniny obsahující fosfor lze uvést halogenidy fosforu, jako je chlorid, bromid a jodid fosforitý, alkylfosforodichloridity vzorce  $(RO)PCl_2$ , dialkylfosforochloridity vzorce  $(RO)_2PX$ , dialkylfosfionochloridity vzorce  $R_2PCL$ , alkylalkylfosfionochloridáty vzorce  $(RO)(R)P(O)Cl$ , dialkylfosfionochloridáty vzorce  $R_2P(O)Cl$  a  $RP(O)Cl_2$ . Lze použít též odpovídajících thioderivátů vzorců



Přednostními sloučeninami obsahujícími fosfor jsou difenylfosfinchlorid, trimethylfosfit a chlorid fosforitý, kyselina fosforečná, fenylfosfinoxichlorid, trimethylfosfát, difenylfosforová kyselina, difenylfosfinová kyselina, diethylchlorthiofosfát, kyselý methylfosfát a jiné reakční produkty alkoholů s kyslíčnickem fosforečným.

Reakce zeolitu se sloučeninou fosforu se provádí tak, že se zeolit uvede do styku s touto sloučeninou. Když je použita sloučenina fosforu kapalná, může se jí na zpracování zeolitu používat ve formě roztoku v rozpouštědle. Může se použít jakéhokoli rozpouštědla, které je poměrně inertní vůči použité sloučenině a vůči zeolitu. Vhodnými rozpouštědly jsou voda a kapalné alifatické, aromatické uhlovodíky nebo alkoholy. Je-li sloučeninou obsahující fosfor, například trimethylfosfit, nebo kapalná chlorid fosforitý, může se používat uhlovodíkové rozpouštědla, jako n-oktanu. Kapalných sloučenin obsahujících fosfor lze použít rovněž bez rozpouštědla, jako čistých kapalných látek.

Je-li sloučenina obsahující fosfor v plynné fázi, například když se použije plynného chloridu fosforitého, může se této sloučeniny použít jako takové nebo se jí může použít ve směsi s plynným ředidlem, které je relativně inertní vůči sloučenině obsahující fosfor a vůči zeolitu, jako vzduchem nebo dusíkem nebo s organickým rozpouštědlem, jako oktanem nebo toluenem.

Předtím než se zeolit nechá reagovat se sloučeninou obsahující fosfor, může se zeolit vysušit. Sušení se může provádět v přítomnosti vzduchu a může se pracovat za vyšších teplot. Použitá teplota však nemá být tak vysoká, aby se narušila krystalická struktura zeolitu.

Katalyzátor obsahující fosfor se po přípravě a před použitím rovněž přednostně podrobuje zahřívání. Zahřívání se může provádět v přítomnosti kyslíku, například vzduchu a může se provádět při teplotě asi 150 °C. Přednostně se však katalyzátor zahřívá na vyšší teploty, tj. až do asi 500 °C po dobu 1 až 5 hodin, ale může se zahřívát i déle, například až 24 hodin nebo ještě déle. I když se může používat i teplot nad

asi 500 °C, není to nutné. Při teplotách asi 1000 °C se začíná zhoršovat krystalická struktura zeolitu. Po zahřívání na vzduchu při zvýšených teplotách je fosfor přítomen ve formě oxidu.

Množství kysličníku fosforu zavedeného do zeolitu má být alespoň 0,25 hmot. %. Přednostně je však množství kysličníku fosforu v zeolitu alespoň 2 hmot. %, zejména v tom případě, když je zeolit smíšen s pojivem, například 35 hmot. % aluminy. Množství kysličníku fosforu může být až asi 25 hmot. % nebo ještě vyšší, v závislosti na množství a typu přítomného pojiva. Přednostně je množství kysličníku fosforu zavedeného do zeolitu v rozmezí od asi 0,7 do asi 15 hmot. %.

Množství kysličníku fosforu zavedeného do zeolitu reakcí s elementárním fosforem nebo sloučeninou obsahující fosfor je závislé na několika faktorech. Jedním z nich je reakční doba, tj. doba, po kterou jsou zeolit a zdroj obsahující fosfor udržovány ve vzájemném styku. Se zvyšující se reakční dobou se při konstantních hodnotách ostatních faktorů zavede do zeolitu větší množství fosforu.

Dalšími faktory, na nichž závisí množství fosforu zavedeného do zeolitu, jsou reakční teplota, koncentrace sloučeniny fosforu v reakční směsi, stupeň na jaký byl zeolit vysušen před reakcí se sloučeninou obsahující fosfor, podmínky sušení zeolitu po reakci zeolitu se sloučeninou obsahující fosfor a množství a typ pojiva smíšeného se zeolitem.

Do zeolitu obsahujícího kysličník fosforu se pak zavádí kysličník hořečnatý tak, že se zeolit uvede do styku s vhodnou sloučeninou hořčíku. Jako reprezentativní sloučeniny obsahující hořčík lze uvést octan hořečnatý, dusičnan hořečnatý, benzoan hořečnatý, propionan hořečnatý, 2-ethylhexanoát hořečnatý, uhličitan hořečnatý, mravenčan hořečnatý, šťavelan hořečnatý, magnesiumamid, bromid hořečnatý, hydroxid hořčíku, mléčnan hořečnatý, lauran hořečnatý, olejan hořečnatý, palmitan hořečnatý, salicylan hořečnatý, stearan hořečnatý a siriak hořečnatý.

Reakce zeolitu se sloučeninou hořčíku se provádí tak, že se zeolit uvede s touto sloučeninou do styku. Je-li použitá sloučenina hořčíku kapalná, může se jí na zpracování zeolitu používat ve formě roztoku v rozpouštědle. Může se použít jakéhokoliv rozpouštědla, které je poměrně inertní vůči použité sloučenině a vůči zeolitu. Vhodnými rozpouštědly jsou voda a kapalné alifatické, aromatické uhlovodíky nebo alkoholy. Kapalných sloučenin obsahujících hořčík lze použít rovněž bez rozpouštědla, jako čistých kapalných látek. Je-li sloučenina obsahující hořčík v plynné fázi, může se této sloučeniny použít jako takové nebo se jí může použít ve směsi s plynným ředidlem, které je relativně inertní vůči sloučenině obsa-

hující hořčík a vůči zeolitu, jako heliem nebo dusíkem nebo s oranickým rozpouštědlem, jako oktanem nebo toluenem.

Po zavedení sloučeniny obsahující hořčík, a před použitím se může zeolit přednostně zahřívát. Zahřívání se může provádět v přítomnosti kyslíku, například vzduchu a může se provádět při teplotě asi 150 st. Celsia. Přednostně se však katalyzátor zahřívá na vyšší teploty, tj. až do asi 500 st. Celsia, po dobu 1 až 5 hodin, ale může se zahřívát i déle, například až 24 hodin nebo ještě déle. I když se může používat i teplot nad asi 500 °C, není to obvykle nutné. Při teplotách asi 1000 °C se začíná zhoršovat krystalická struktura zeolitu. Po zahřívání na vzduchu při zvýšených teplotách je hořčík přítomen ve formě oxidu.

Množství kysličníku hořečnatého zavedeného do zeolitu má být alespoň 0,25 hmot. proc. Přednostně je však množství kysličníku hořečnatého v zeolitu alespoň 1 hmot. proc., zejména v tom případě, když je zeolit smíšen s pojivem, například 35 hmot. % aluminy. Množství kysličníku hořečnatého může být až asi 25 hmot. % nebo ještě vyšší, v závislosti na množství a typu přítomného pojiva. Přednostně je množství kysličníku hořečnatého zavedeného do zeolitu v rozmezí od asi 1 do asi 15 hmotnostních %.

Množství kysličníku hořečnatého zavedeného do zeolitu reakcí s roztokem sloučeniny hořčíku a následující kalcinací na vzduchu je závislé na několika faktorech. Jedním z nich je reakční doba, tj. doba, po kterou jsou zeolit a zdroj obsahující hořčík udržovány ve vzájemném styku. Se zvyšující se reakční dobou se při konstantních hodnotách ostatních faktorů zavede do zeolitu větší množství hořčíku. Dalšími faktory, na nichž závisí množství hořčíku zavedeného do zeolitu, jsou reakční teplota, koncentrace sloučeniny hořčíku, v reakční směsi, stupeň, na jaký byl zeolit vysušen před reakcí se sloučeninou obsahující hořčík, podmínky sušení zeolitu po reakci zeolitu se sloučeninou obsahující hořčík a množství a typ pojiva smíšeného se zeolitem.

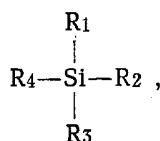
Po styku zeolitu obsahujícího kysličník fosforu s reakčním činidlem obsahujícím hořčík, se výsledný katalyzátor vysuší a zahřívá podobným způsobem, jako to bylo popsáno při přípravě zeolitu obsahujícího kysličník fosforu.

Podle jiné varianty je dalším výhodným katalyzátorem podle vynálezu, který je obzvláště užitečný při selektivní disproportionaci toluenu na p-xylen, katalyzátor, ve kterém zeolit obsahuje uvnitř své krystalické struktury dispergovanou amorfní siliku zavedou do krystalického zeolitu až po jeho vzniku. Množství zavedené siliky je alespoň asi 0,1 hmot. % a obvykle je přibližně v rozmezí od 2 do 10 hmot. %.

Takový katalyzátor se účelně vyrobí sorpcí sloučeniny obsahující křemík, obvykle si

lanu do pórů krystalického aluminosilikátového zeolitu, který má shora uvedený poměr silika/alumina a C-index. Rozměry molekuly použité sloučeniny křemíku jsou takové, že se snadno nasorbuje do pórů krystalického aluminosilikátového zeolitu. Adsorbovaná sloučenina křemíku obsažená v pórech krystalického aluminosilikátu se podrobí katalyzované hydrolýze buď hydrolýzou katalyzovanou bází, tj. stykem s roztokem vodného amoniaku nebo kyselí katalyzovanou hydrolýzou v přítomnosti Lewisovy nebo Bronstedovy kyseliny, například za použití vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové po které se provede kalcinace na vzduchu při teplotě přibližně v rozmezí od 300 do 700 °C za vzniku amorfní siliky obsažené v pórech krystalického aluminosilikátového zeolitu.

Příprava takto modifikovaného zeolitu se přednostně provádí tak, že se krystaly zeolitu, ve formě, která v podstatě neobsahuje alkalický kov, tj. obsahující méně než asi 1,5 hmot. % alkalického kovu a ve které je přednostně alespoň část původních asociovaných kationtů nahrazena vodíkem, uvedou do styku se sloučeninou obsahující křemík, která má takové rozměry molekuly, že se ihned sorbuje do pórů zeolitu. Obvykle se jako sloučeniny obsahující křemík používá silanu obecného vzorce



kde

každý ze symbolů

$R_1$  a  $R_2$  představuje vodík, fluor, chlor, methyl-, ethyl-, amino-, methoxy- nebo ethoxykupinu,

$R_3$  představuje vodík, fluor, chlor, methyl-, amino- nebo methoxykupinu a

$R_4$  představuje vodík nebo fluor.

Jinými vhodnými sloučeninami obsahujícími křemík jsou siloxany, jako disiloxany, trisiloxany a vyšší siloxany až do dekasiloxanů a polysilany, jako disilany, trisilany a vyšší silany, až do dekasilanů. Rovněž se může použít derivátů shora uvedených siloxanů a polysilanů obsahujících methyl-, chlor- nebo fluorsubstituenty, ve kterých atom křemíku neobsahuje více než 1 takový substituent.

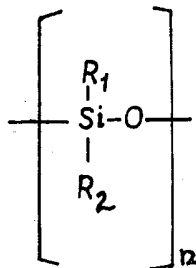
Použitá sloučenina křemíku může být za podmínek styku se zeolitem buď ve formě kapaliny nebo plynu. Póry zeolitu se totiž přednostně, ale nikoli nutně nasycují kapalnou nebo plynou sloučeninou křemíku. Pak se sloučenina křemíku podrobí shora popsané katalyzované hydrolýze, například tak, že se zeolit obsahující sorbovanou sloučeninu křemíku uvede do styku s vhodnou kyselinou nebo bází po dobu dostačující k provedení

dení požadované hydrolýzy. Při hydrolýze se uvolňuje vodík. Výsledný produkt se pak kalcinuje v atmosféře obsahující kyslík, například na vzduchu při teplotě přibližně v rozmezí 300 až 700 °C po dobu 1 až 24 hodin, za vzniku katalyzátoru obsahujícího specifický krystalický aluminosilikátový zeolit obsahující siliku ve své vnitřní struktuře.

Množství siliky zavedené do zeolitu je závislé na několika faktorech. Jedním z nich je doba, po kterou se udržují zeolit a zdroj obsahující křemík ve vzájemném styku. Se zvyšující se dobou styku se při konstantní hodnotě ostatních faktorů zvyšuje množství siliky zavedené do zeolitu. Dalšími faktory, na nichž závisí množství siliky zavedené do zeolitu, jsou teplota, koncentrace použité sloučeniny křemíku v prostředí použitým pro sorpci, stupeň na jaký byl zeolit vysušen před stykem se sloučeninou obsahující křemík, podmínky hydrolýzy a kalcinace zeolitu po styku zeolitu se sloučeninou křemíku a množství a typ pojiva smíšeného se zeolitem.

Alternativním způsobem modifikovaný zeolit obsahuje povlak siliky uložený na svém vnějším povrchu. Tento povlak v rozsáhlé míře pokrývá vnější povrch zeolitu, přičemž silika je obsažena takřka výlučně na tomto vnějším povrchu, i když na konečnou lokalizaci siliky má vliv řada faktorů. Povlak siliky se ukládá na povrch zeolitu tak, že se zeolit uvede do styku se sloučeninou křemíku, která má takovou velikost molekul, že nemůže vniknout do pórů zeolitu, a pak se provede zahřívání v atmosféře obsahující kyslík, jako je vzduch, při teplotě nad 300 st. Celsia, ale pod teplotou, při níž dochází k narušení krystalinity zeolitu. Rychlost zahřívání se volí taková, aby sloučenina křemíku nevytěkala před tím než se zoxiduje na siliku.

Jako sloučenin křemíku pro vytvoření silikového povlaku se používá sloučenin obecného vzorce



kde

$R_1$  představuje vodík, fluor, hydroxy-, alkyl-, aralkyl-, alkaryl- nebo fluoralkylkupinu.

Uhlovodíkové substituenty obvykle obsahují 1 až 10 atomů uhlíku a přednostně se jedná o methyl nebo ethylskupiny.

R<sub>2</sub> představuje stejné substituenty jako R<sub>1</sub> s výjimkou sodíku a n představuje číslo alespoň 10 a obvykle číslo od 10 do 1000.

Molekulová hmotnost použité sloučeniny křemíku je obvykle asi 500 až asi 20 000, přednostně asi 1000 až 10 000.

Jako reprezentativní sloučeniny křemíku lze uvést

dimethylsiloxan,  
diethylsiloxan,  
fenylmethylsiloxan,  
methylhydrogensiloxan,  
ethylhydrogensiloxan,  
fenylhydrogensiloxan,  
methylethylsiloxan,  
fenylethylsiloxan,  
difenylsiloxan,  
methyltrifluorpropylsiloxan,  
ethyltrifluorpropylsiloxan,  
polydimethylsiloxan,  
tetrachlorfenylmethylsiloxan,  
tetrachlorfenylethylsiloxan,  
tetrachlorfenylhydrogensiloxan,  
tetrachlorfenylfenylsiloxan,  
methylvinylsiloxan a ethylvinylsiloxan.

Sloučenina křemíku rozpuštěná ve vhodném rozpouštědle, jako například n-hexanu, pentanu, heptanu, benzenu, toluenu, chloroformu, tetrachlormethanu, se uvádí do styku se shora popsaným zeolitem při teplotě od asi 10 do asi 100 °C po dobu dostačující k uložení požadovaného množství křemíku na povrch zeolitu. Doba styku je obvykle v rozmezí od 0,2 do 5 hodin, během kteréžto doby se směs odpaří.

Získaný zbytek se pak kalcinuje v atmosféře obsahující kyslík, přednostně na vzduchu, rychlostí 0,2 až 5 °C/min až do teploty nad 300 °C, ale pod teplotou, při které dochází k narušení krystalinity zeolitu. Obvykle se pracuje do teploty pod 600 °C a přednostně je teplota kalcinace přibližně v rozmezí od 350 do 550 °C. Produkt se udržuje při teplotě kalcinace obvykle po dobu 1 až 24 hodin. Získá se zeolit s povlakem siliky obsahující asi 0,5 až asi 30 hmot. % a přednostně 1 až 15 hmot. % siliky.

Obzvláštní přednost se dává zeolitům, ve kterých je poměr silika/alumina alespoň 12 a které mají hodnotu C-indexu přibližně od 1 do 12. Tyto zeolity způsobují v průmyslově využitelném výtěžku transformace alifatických uhlovodíků na aromatické uhlovodíky a jsou obecně vysoce účinné při konverzích zahrnujících aromatické uhlovodíky. Mají neobyčejně nízký obsah aluminy, tj. vysoký poměr silika/alumina, jsou velice účinné i při poměru silika/alumina, vyšším než 30. Tato aktivita je překvapující, poněvadž aktivita zeolitů je obvykle připisována atomům hliníku v kostře a kationtům asociovaným s těmito atomy hliníku. Tyto zeolity si po drží svou krystalicitu po dlouhou dobu přes přítomnost páry i při vysokých teplotě,

teplotě, které způsobují irreverzibilní zhroucení krystalické kostry jiných zeolitů například zeolitů typu X nebo A. Kromě toho lze pro regeneraci účinnosti odstranit uhlíkaté úsady, pokud vzniknou, vypálením při vyšší než běžné teplotě. V mnoha mediích vykazují zeolity z této třídy velmi nízkou tendenci ke tvorbě koksu, což má za následek, že mohou být zařazeny do provozu mezi dvěma vypalovacími regeneracemi po dlouhou dobu.

Důležitou vlastností krystalové struktury této třídy zeolitů je, že umožňují omezený vstup a výstup z intrakrystalického volného prostoru tím, že mají rozměry pórů větší než asi 5 Å a okénka pórů asi o takových rozměrech, které vytvořily desetičlenné kruhy kyslíkových atomů. Je třeba si samozřejmě uvědomit, že tyto kruhy jsou kruhy vzniklé pravidelným umístěním čtyřstěnů vytvářejících aniontovou kostru krystalického aluminosilikátu, přičemž samotné atomy kyslíku jsou vázány ke křemíkovým nebo hliníkovým atomům umístěným ve středech čtyřstěnů.

Je tedy možno shrnout, že přednostní zeolity vhodné pro použití při způsobu podle vynálezu mají tuto kombinaci vlastností: poměr silika/alumina alespoň asi 12 a strukturu zaručující omezený přístup do volného krystalického prostoru.

Poměr silika/alumina lze určit běžnou analýzou. Tento poměr má představovat co nejpřesnější poměr v pevné aniontové kostře krystalu zeolitu a nemá zahrnovat hliník v pojivu nebo v kationtové formě nebo v jiné formě umístěný v kanálcích. I když lze použít zeolitů s poměrem silika/alumina alespoň 12, přednost se dává použití zeolitů s vyšším poměrem, alespoň asi 40. Obzvláštní přednost se dává použití zeolitů s poměrem silika/alumina alespoň 70. Takové zeolity mají po aktivaci vyšší kapacitu intrakrystalické sorpce pro n-hexan než pro vodu, tj. vykazují hydrofobní vlastnosti. Předpokládá se, že tento hydrofobní charakter je při způsobu podle vynálezu výhodný.

Zeolity užitečné jako katalyzátory při způsobu podle vynálezu volně sorbují n-hexan a mají velikost pórů vyšší než asi 5 Å. Kromě toho musí jejich struktura umožňovat omezený vstup pro některé větší molekuly. Někdy je možné na základě známé krystalické struktury usoudit zda existuje omezení vstupu. Tak například, když jsou okénka pórů v krystalu tvořena výhradně osmičlennými kruhy kyslíkových atomů, pak je vstup molekul s větším průřezem než má n-hexan v podstatě vyloučen a zeolit není vhodný pro účely vynálezu. Přednost se dává zeolitům s okénky tvořenými desetičlennými kruhy i když přemrštěné zvlnění nebo ucpání pórů může způsobit, že jsou tyto zeolity takřka neúčinné. Zeolity s okénky tvořenými dvanáctičlennými kruhy obvykle nevykazují dostatečné omezení a nedosahuje se s nimi výhodných konverzí požadova-

ných podle vynálezu, i když například existují produkty se zvláštnou strukturou jako TMA offretit, který je znám jako účinný zeolit. Mohou existovat i jiné takové struktury, které jsou v důsledku blokování pórů nebo jiných příčin vhodné.

Účinnějším způsobem zjištění, zda zeolit vykazuje potřebné „omezení vstupu“ než je předvídaní na základě krystalické struktury, je jednoduché stanovení „indexu omezení“ (C-indexu), které se provádí tak, že se malým vzorkem zeolitu o hmotnosti asi 1 g nebo méně kontinuálně nechá procházet směs stejných množství n-hexanu a 3-methylpentanu za atmosférického tlaku. Přitom se postupuje takto. Vzorek zeolitu ve formě pelet nebo extrudátu se rozdrtí na částice přibližně velikosti hrubého písku a

$$\text{C-index} = \frac{\log_{10} (\text{podíl zbylého n-hexanu})}{\log_{10} (\text{podíl zbylého 3-methylpentanu})}$$

C-index aproximuje poměr rychlostních konstant krakování obou uhlovodíků. Katalyzátory vhodnými pro účely předloženého vynálezu jsou ty, které obsahují zeolit, jehož C-index je v rozmezí od 1,0 do 12,0. Hodnoty C-indexu některých typických zeolitů jsou tyto:

Zeolit	C-index
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
ZSM-12	2
ZSM-38	2
ZSM-35	4,5
TMA offretit	3,7
Beta	0,6
ZSM-4	0,5
H-Zeolon	0,4
REY	0,4
amorfní silika/alumina	0,6
erionit	38

Je třeba si uvědomit, že shora uvedené hodnoty C-indexu typicky charakterizují uvedené zeolity, ale že jsou kumulativním výsledkem několika proměnných použitých při jejich stanovení a výpočtu. V důsledku toho se může C-index zkoušeného zeolitu měnit v rozsahu daném přibližně rozmezím 1 až 12 v závislosti na použité teplotě, spadající do shora uvedeného rozmezí 288 až 510 °C a odpovídající konverzi v rozmezí 10 až 60 %. Hodnotu C-indexu mohou ovlivňovat i jiné proměnné, jako je velikost krystalů zeolitu, případná přítomnost okludovaných nečistot a povrch tvořících dokonale smíšenou směs se zeolitem. Odborníkům v tomto oboru je tedy zřejmé, že C-index je sice vysoce užitečným prostředkem pro charakterizaci vhodných zeolitů, ale že je hodnotou přibližnou, která je závislá na způsobu stanovení, a že v některých případech může nabývat mezních hodnot. Ve všech případech však platí, že každý zeolit, který je zajíma-

částice se umístí do skleněné trubičky. Před zkoušením se zeolit zpracovává alespoň 15 minut proudem vzduchu o teplotě 538 °C. Pak se zeolit propláchně heliem a teplota se nastaví mezi 288 a 510 °C pro zajištění celkové konverze mezi 10 až 60 %. Směs uhlovodíků se nechá procházet hodinovou prostorovou rychlostí kapalně fáze 1 objem kapalného uhlovodíku/objem katalyzátoru za hodinu zeolitem při takovém zředění heliem, aby byl molární poměr helia k celkovému množství uhlovodíku 4:1. Po 20 minutách provozu se odebere vzorek proudu vycházejícího z trubičky a analyzuje se, nejvhodněji plynovou chromatografií, aby se zjistily nekonvertované podíly obou uhlovodíků.

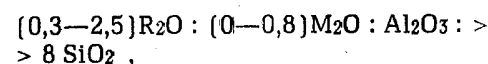
C-index se vypočítá takto:

$$\text{C-index} = \frac{\log_{10} (\text{podíl zbylého n-hexanu})}{\log_{10} (\text{podíl zbylého 3-methylpentanu})}$$

vý z hlediska této alternativy vynálezu má hodnotu C-indexu měřenou při teplotě ve shora uvedeném rozmezí 289 až 511 °C přibližně v rozmezí 1 až 12.

Jako příklady shora definované třídy zeolitů lze uvést zeolity ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35, ZSM-38 a jiné podobné materiály. ZSM-5 je popsán a chráněn v US patentu č. 3 702 886. ZSM-11 je podrobně popsán v US patentu č. 3 709 979, ZSM-12 je podrobně popsán v US patentu č. 3 832 449.

Zeolit ZSM-38 lze identifikovat pomocí molárního poměru kyslíčnicků v bezvodém stavu takto:

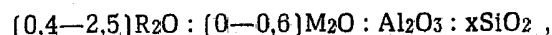


kde

R představuje organický dusíkatý kation odvozený od 2-(hydroxyalkyl)-trialkylamoniové sloučeniny a

M představuje kation alkalického kovu. Tento zeolit je rovněž charakterizován specifickým práškovým rentgenogramem.

Přednostně se tento zeolit syntetizuje v takové formě, aby jeho poměr kyslíčnicků v bezvodém stavu odpovídal následujícímu poměru:



kde

R představuje organický dusíkatý kation odvozený od 2-(hydroxyalkyl)-trialkylamoniové sloučeniny, ve které je alkylem methyl, ethyl nebo jejich směs a

M představuje alkalický kov, zejména sodík a

x je číslo větší než 8 a až do asi 50.

Syntetický zeolit ZSM-38 má určitou charakteristickou strukturu umožňující jeho rozlišení. Ohybový obrazec zjištěný rentge-



novým zářením obsahuje signifikantní čáry uvedené v tabulce I. Je zřejmé, že difrakční rentgenogram (signifikantní čáry) je podobný jako rentgenogram přírodního ferrieritu s tou důležitou výjimkou, že rentgenogramy přírodního ferrieritu obsahují signifikantní čáru při 11,33 Å

Tabulka I

d (Å)	I/I <sub>0</sub>
9,8±0,20	silná
9,1±0,19	střední
8,0±0,16	slabá
7,1±0,14	střední
6,7±0,14	střední
6,0±0,12	slabá
4,37±0,09	slabá
4,23±0,09	slabá
4,01±0,08	velmi silná
3,81±0,08	velmi silná
3,69±0,07	střední
3,57±0,07	velmi silná
3,51±0,07	velmi silná
3,34±0,07	střední
3,17±0,06	silná
3,08±0,06	střední
3,00±0,06	slabá
2,92±0,06	střední
2,73±0,06	slabá
2,66±0,05	slabá
2,60±0,05	slabá
2,49±0,05	slabá

R <sup>+</sup>	Širší rozmezí	Přednostní rozmezí
R <sup>+</sup> + M <sup>+</sup>	0,2 až 1,0	0,3 až 0,9
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	0,05 až 0,5	0,07 až 0,49
H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	41 až 500	100 až 250
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7 až 200	12 až 60

zde

R představuje organický dusíkatý kation odvozený od 2-(hydroxyalkyl)trialkylamoniové sloučeniny a

M představuje ion alkalického kovu.

Směs se udržuje tak dlouho, až vzniknou krystaly zeolitu. (Množství OH<sup>-</sup> skupin je vypočteno pouze z anorganických zdrojů alkálií a není v něm započítán příspěvek organickýchází.) Pak se krystaly oddělí od kapaliny. Typicky se přitom postupuje tak, že se shora uvedená reakční směs zahřívá po dobu až 6 hodin až asi 100 dnů na teplotu asi 90 °C až asi 400 °C. Výhodnější teplotní rozmezí je asi 150 až asi 400 °C, přičemž potřebná doba je při teplotě v tomto rozmezí asi 6 hodin až asi 80 dnů.

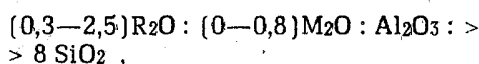
Digestce částic gelu se provádí až do vzniku krystalů. Pevný produkt se pak oddělí od reakčního prostředí, například ochlazením směsi na teplotu místnosti, odfiltrováním a promytím. Krystalický produkt se pak suší, například 8 až 24 hodin při 110 °C.

Zeolit ZSM-35 lze identifikovat pomocí

Další charakteristickou vlastností ZSM-38 je jeho kapacita sorpce. Zeolit ZSM-38 má totiž vyšší kapacitu sorpce pro 2-methylpentan (vzhledem k sorpci n-hexanu, což je zřejmé z poměru sorpce n-hexan/2-methylpentan) ve srovnání s vodíkovou formou přírodního ferrieritu získanou kalcinací formy obsahující jako kationy iontovou výměnou zavedené amoniové ionty. Charakteristický poměr sorpce n-hexan/2-methylpentan pro ZSM-38 (po kalcinaci při 600 °C) je nižší než 10 zatímco týž poměr pro přírodní ferrierit je podstatě vyšší než 10, například 34 nebo i vyšší.

Zeolit ZSM-38 se může účelně připravit tak, že se připraví roztok obsahující zdroj kyslíčnicku alkalického kovu, přednostně kyslíčnicku hlinitého a kyslíčnicku křemičitého a vodu, který má složení definované jako poměr kyslíčnicků v následujícím rozmezí:

molárního poměru kyslíčnicků v bezvodém stavu takto:



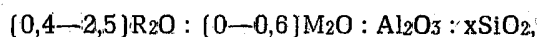
kde

R představuje organický dusíkatý kation odvozený od ethylendiaminu nebo pyrrolidinu a

M představuje kation alkalického kovu.

Tento zeolit je rovněž charakterizován specifickým práškovým rentgenogramem.

Přednostně se tento zeolit syntetizuje v takové formě, aby jeho poměr kyslíčnicků v bezvodém stavu odpovídal následujícímu poměru:



kde

R představuje organický dusíkatý kation, odvozený od ethylendiaminu nebo pyrrolidinu,

M představuje alkalický kov, zejména sodík a

x je číslo větší než 8 až do asi 50.

Syntetický zeolit ZSM-35 má určitou charakteristickou strukturu umožňující jeho rozlišení. Ohybový obrazec zjištěný rentgenovým zářením obsahuje signifikantní čáry uvedené v tabulce II. Je zřejmé, že difrakční rentgenogram (signifikantní čáry) je podobný jako rentgenogram přírodního ferrieritu s tou důležitou výjimkou, že rentgenogramy přírodního ferrieritu obsahují signifikantní čáru při 11,33 Å. Podrobným zkoumáním některých individuálních vzorků ZSM-35 se zjistí velmi slabá čára při 11,3 až 11,5 Å. Tato velmi slabá čára však není důležitou čarou charakteristickou pro ZSM-35.

Tabulka II

d (Å)	I/Io
9,6±0,20	velmi silná až velmi silná
7,10±0,15	střední
6,98±0,14	střední
6,64±0,14	střední
5,78±0,12	slabá
5,68±0,12	slabá
4,97±0,10	slabá
4,58±0,09	slabá
3,99±0,08	silná
3,94±0,08	středně silná
3,85±0,08	střední
3,78±0,08	silná
3,74±0,08	slabá
3,66±0,07	střední

R <sup>+</sup>	Širší rozmezí	Přednostní rozmezí
R <sup>+</sup> + M <sup>+</sup>	0,2 až 1,0	0,3 až 0,9
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	0,05 až 0,5	0,07 až 0,49
H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	41 až 500	100 až 250
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8 až 200	12 až 60

zde

R představuje organický dusíkatý kation odvozený od pyrrolidinu nebo ethylendiami-  
nu a

M představuje ion alkalického kovu.

Směs se udržuje tak dlouho, až vzniknou krystaly zeolitu. (Množství OH<sup>-</sup> skupin je vypočteno pouze z anorganických zdrojů alkálií, a není v něm započítán příspěvek organickýchází.) Pak se krystaly oddělí od kapaliny. Typicky se přitom postupuje tak, že se shora uvedená reakční směs zahřívá po dobu asi 6 hodin až asi 100 dnů na teplotu asi 90 °C až asi 400 °C. Výhodnější teplotní rozmezí je asi 150 až asi 400 °C, přičemž potřebná doba je při teplotě v tomto rozmezí asi 6 hodin až asi 80 dnů.

Digestce částic gelu se provádí až do vzniku krystalů. Pevný produkt se pak oddělí od reakčního prostředí, například o-

3,54±0,07	velmi silná
3,48±0,07	velmi silná
3,39±0,07	slabá
3,32±0,07	slabá—střední
3,14±0,06	slabá—střední
2,90±0,06	slabá
2,85±0,06	slabá
2,71±0,05	slabá
2,65±0,05	slabá
2,62±0,05	slabá
2,58±0,05	slabá
2,54±0,05	slabá
2,48±0,05	slabá

Další charakteristickou vlastností ZSM-35 je jeho kapacita sorpce. Zeolit ZSM-35 má totiž vyšší kapacitu sorpce pro 2-methylpentan (vzhledem k sorpci n-hexanu, což je zřejmé z poměru n-hexan/2-methylpentan) ve srovnání s vodíkovou formou přírodního ferrieritu získanou kalcinací formy obsahující jako kationty iontovou výměnou zavedené amoniové ionty. Charakteristický poměr sorpce n-hexan/2-methylpentan pro ZSM-35 (po kalcinaci při 600 °C) je nižší než 10, zatímco též poměr pro přírodní ferrierit je podstatně vyšší než 10, například 34 nebo i vyšší.

Zeolit ZSM-35 se může účelně připravit tak, že se připraví roztok obsahující zdroj kyslíčnicku alkalického kovu, přednostně kyslíčnicku sodného, oxidu obsahujícího organický dusík, kyslíčnicku hlinitého a kyslíčnicku křemličitého a vodu, který má složení definované jako poměr kyslíčnicků v následujícím rozmezí:

chlazením směsi na teplotu místnosti, od-filtrováním a promytím. Krystalický produkt se pak suší, například 8 až 24 hodin při 110 °C.

Specifické shora popsané zeolity jsou v podstatě katalyticky inaktivní, když se připravují v přítomnosti organických kationtů, možná proto, že interkrystalický volný prostor zaujímají organické kationty pocházející z roztoku použitého při jejich výrobě. Takové zeolity lze pak aktivovat zahříváním v inertní atmosféře na 538 °C po dobu 1 hodiny, pak se provede například výměna báze pomocí amoniových solí a nakonec se provede kalcinace při 538 °C na vzduchu. Přítomnost organických kationtů v roztoku použitém pro přípravu nemusí být absolutně nutná pro tvorbu zeolitů speciálního typu, nicméně se však zdá, že jejich přítomnost má vliv na přednostní tvorbu tohoto speciálního typu zeolitu. Nejčastěji je účel-

ně aktivovat tento typ zeolitu výměnou báze za použití amonných solí, po které se provede kalcinace na vzduchu při asi 538 °C po dobu asi 15 minut až asi 24 hodin.

Někdy je možno přírodní zeolity převést na tento typ zeolitu různými aktivačními postupy a jiným zpracováním, jako například výměnou báze, zpracováním párou, extrakcí aluminu a kalcinací a to buď samotnými, nebo v kombinacích. Mezi přírodní minerály, které lze takto zpracovat náleží ferrierit, brewsterit, stilbit, dachiardit, epistilbit, heulandit, a clinoptilolit. Přednostními krystalickými aluminosilikáty jsou ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38 a ZSM-35, přičemž obzvláštní přednost se dává ZSM-5.

Podle přednostního provedení tohoto vynálezu se jako zeolity vhodných jako katalyzátorů používá produktů, které nemají v suchém stavu ve vodíkové formě hustotu krystalické kostry příliš nižší než asi 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Zjistilo se, že nejvhodnější jsou ty zeolity, které splňují všechna 3 shora uvedená kritéria, poněvadž mají tendenci maximálně favorizovat výrobu uhlovodíkových produktů s rozmezím bodu varu benzínu. Přednostními katalyzátory podle vynálezu jsou tedy ty zeolity, které mají shora uvedený C-index v rozmezí od asi 1 do asi 12, poměr silika/alumina alespoň asi 12 a krys-

talovou hustotu v suchém stavu ne příliš nižší než asi 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Hustota v suchém stavu u známých struktur se může vypočítat ze součtu počtů atomů křemíku a hlíníku na 1000 kubických Å, jak je uvedeno například na straně 19 článku Zeolite Structure od W. M. Meiera. Citovaný článek je součástí publikace „Proceedings of the Conference on Molecular Sieves, London, April, 1967“, kterou vyd. Society of Chemical Industry, Londýn, 1968. Když je krystalická struktura neznámá, může se hustota krystalické kostry stanovit klasickou pyknometrickou metodou. Může se například určit tak, že se suchá vodíková forma zeolitu ponoří do organického rozpouštědla, které není krystalem sorbováno. Je možné, že neobvykle trvalá aktivita a stabilita této třídy zeolitů je důsledkem vysoké hustoty aniontové kostry krystalu, která nemá být nižší než 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Tato vysoká hustota musí mít samozřejmě za následek poměrně malý volný prostor v krystalu, což pravděpodobně způsobuje, že jsou tyto struktury stabilnější. Na druhé straně je však volný prostor důležitý, jako místo katalytické aktivity.

Hustota krystalické kostry některých typických zeolitů je následující:

Zeolit	Prázdný objem	Hustota kostry
Ferrierit	0,28 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	1,76 g/cm <sup>3</sup>
Mordenit	0,2	1,7
ZSM-5, -11	0,29	1,79
Dachiardit	0,32	1,72
L	0,32	1,61
Clinoptilolit	0,34	1,71
Laumontit	0,34	1,77
ZSM-4 (Omega)	0,38	1,65
Heulandit	0,39	1,69
P	0,41	1,57
Offretit	0,40	1,55
Levynite	0,40	1,54
Erionit	0,35	1,51
Gmelinit	0,44	1,46
Chabazit	0,47	1,45
A	0,5	1,3
Y	0,48	1,27

Když je zeolit syntetizován ve formě alkalického kovu, může se účelně převést na vodíkovou formu obecně přes intermediární tvorbu amoniové formy. To se provádí tak, že forma s alkalickým kovem podrobí iontové výměně s amoniovým iontem a amoniová forma se kalcinuje za vzniku vodíkové formy. Kromě vodíkové formy se může zeolitu používat i v jiných formách, ve kterých je původní obsah alkalického kovu snížen na méně než 1,5 hmotnostního %. Původní ionty alkalického kovu v zeolitu se mohou iontovou výměnou nahradit jinými vhodnými ionty ze skupiny IB až VIII periodické tabulky, například ionty niklu, mě-

di, zinku, paládia, vápníku a kovů vzácných zemin.

Při provádění požadovaného způsobu konverze může být žádoucí zavést shora popsané krystalické aluminosilikátové zeolity do jiného materiálu odolného vůči teplotě a jiným podmínkám použitým při postupu. Těmito materiály, které tvoří matrici mohou být syntetické nebo v přírodě se vyskytující látky a anorganické materiály, jako hlínky, silika a/nebo kysličníky kovů. Kysličníky kovů mohou být přítomny ve formě v jaké se vyskytují v přírodě nebo ve formě želatinových sraženin nebo gelů tvořených směsí siliky a kysličníků kovů. Ja-

ko hlín vyskytujících se v přírodě, které lze mísit se zeolitem, lze uvést hlíny montmorillonitového a kaolinového typu. Uvedený typ hlín zahrnuje subbentonity a kaoliny různého původu a další materiály, ve kterých hlavní minerální složku tvoří halloysit, kaolinit, dickit, nakrit nebo anauxit. Těchto hlín se může používat v surovém stavu, jak se získají v dolech nebo po předběžném zpracování kalcinací, působením kyselin nebo chemickou modifikací.

Kromě těchto materiálů se mohou zeolity použité při způsobu podle vynálezu mísit s materiály, které tvoří porézní matici, jako je

alumina,  
silika-alumina,  
kysličník křemičitý-kysličník hořečnatý,  
kysličník křemičitý-kysličník zirkoničitý,  
kysličník křemičitý-kysličník thoričitý,  
kysličník křemičitý-kysličník berylnatý,  
kysličník křemičitý-kysličník titaničitý  
nebo jako jsou ternární směsi, například  
kysličník křemičitý-kysličník hlinitý-kysličník thoričitý,  
kysličník křemičitý-kysličník hlinitý-  
-kysličník zirkoničitý,  
kysličník křemičitý-kysličník hlinitý-kysličník hořečnatý a  
kysličník křemičitý-kysličník hořečnatý-  
-kysličník zirkoničitý.

Matrice může být ve formě kogelů. Relativní poměr zeolitické složky a složky anorganického kysličníku tvořícího gelovou matici může kolísat v širokých mezích, tj. obsah zeolitu může být asi 1 až asi 99 hmotnostních % a obvykleji asi 5 až asi 80 hmotnostních %, vztaženo na výslednou směs.

Způsob konverze podle vynálezu se může provádět jako diskontinuální, semikontinuální nebo kontinuální postup za použití katalytického systému s pevným nebo pohyblivým ložem. Po použití v reaktoru s pohyblivým ložem se katalyzátor vede do regenerační zóny, kde se vypalováním v atmosféře obsahující kyslík, například na vzduchu při zvýšené teplotě zbavuje uhlíkatých úsad, tj. koksu. Regenerovaný katalyzátor se pak recykluje do konverzní zóny, kde se znovu uvádí do styku se surovinou. V reaktoru s pevným ložem se regenerace provádí obvyklým způsobem tak, že se koks vypaluje kyslíkem uváděným ve směsi s inertním plynem (koncentrace kyslíku v plynné směsi 0,5 až 2 %) za kontrolova-

ných podmínek tak, aby teplota nepřekročila horní hranici danou teplotou asi 500 až 550 °C.

Následující příklady slouží k bližší ilustraci vynálezu, v žádném směru však nevymezují jeho rozsah.

#### Příklad 1

20 g amonné formy ZSM-5 se suspenduje v roztoku 6,69 g kyseliny borité ( $H_3BO_3$ ) v 40 ml horké vody a směs se nechá stát přes noc při teplotě asi 90 °C. Suspenze se pak umístí do sušárny udržované při teplotě 115 °C a každých 30 minut se rozmíchá, aby se během vypařování vody zajistila jednotnost produktu. Většina vody se tak odstraní za asi 2 hodiny a teplota se zvýší na 200 °C. Hmotnost katalyzátoru po asi 5 hodinách je asi 32,4 g. Pak se katalyzátor umístí do pece, kde se udržuje na vzduchu přes noc při 500 °C. Po ochlazení váží katalyzátor 21,95 g a má teoretický obsah boru 4,9 hmot. %.

#### Příklad 2

Přes katalyzátor vyrobený podle příkladu 1 se při teplotě 450 °C, za atmosférického tlaku uvádí hmotnostní hodinovou prostorovou rychlostí 5,3 hod.<sup>-1</sup> toluen a ethylen v molárním poměru toluen/ethylen rovném 5,3. Konverze toluenu je 6,8 % (36 % teorie). Jako produkty konverze se získá směs látek tohoto složení:

Sloučenina	Obsah směsi (mol. %)
benzen	6
ethylbenzen	3
xylen	11 (p- : m- : o-isomer) = = 69 : 21 : 10
ethyltolueny	79 (p- : m- : o-isomer) = = 94 : 6 : 0
ostatní Ca produkty	1

Pozoruhodné je, že se získají ethyltolueny obsahující 94 % p-isomeru.

#### Příklad 3

Toluen se alkyluje ethylenem v přítomnosti katalyzátoru tvořeného nemodifikovaným HZSM-5 s velikostí krystalitů 0,02 až 0,05  $\mu$ m. Podmínky reakce a analytické výsledky jsou shrnuty v tabulce III:

Tabulka III

Pokus číslo	1	2	3	4
Teplota (°C)	300	350	350	350
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	7,4	7,4	3,9	10,9
Molární poměr toluen/ethylen v násadě	5	5	2,5	7,6
Doba provozu (hod)	1	2	3	4
Konverze hmot. %				
toluenu	15,6	18,5	36,2	13,0
ethylenu	89,0	91,4	86,7	90,5
Složení ethyltoluenu				
p-isomer	31,95	28,96	28,54	29,61
m-isomer	61,40	56,83	56,56	58,07
o-isomer	6,65	14,21	14,90	12,32

Z výsledků uvedených v tabulce III je zřejmé, že nemodifikovaný katalyzátor HZSM-5 je zcela neselektivní při výrobě p-ethyltoluenu. Rovnovážná koncentrace jednotlivých isomerů v ethyltoluenu je tato: 31,5 % p-isomeru, 50,2 % m-isomeru a 18,3 proc. o-isomeru. Ve shora uvedených pokusech se všechny tři isomery vyrábějí v množství, které se příliš neliší od množství odpovídajícího termodynamické rovnováze, což ukazuje, že modifikace zeolitického ka-

talyzátoru, popsaná shora, má rozhodující význam proto, aby výroba p-isomeru probíhala s požadovanou selektivitou.

## Příklad 4

Toluen se alkyluje ethylenem v přítomnosti katalyzátoru tvořeného nemodifikovaným HZMS-5 o velikosti krystalitů asi 2  $\mu\text{m}$ . Podmínky reakce a analytické výsledky jsou shrnuty v tabulce IV:

Tabulka IV

Pokus č.	1	2
Teplota (°C)	300	400
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	3,8	3,8
Molární poměr toluen-ethylen v násadě	2,1	2,1
Doba provozu (hod.)	3	4
Konverze hmot. %		
toluenu	4,4	22,7
ethylenu	18,6	79,2
Složení ethyltoluenu		
p-isomer	58,1	33,0
m-isomer	39,9	65,4
o-isomer	2,0	1,6

Z uvedených výsledků je zřejmé, že poměr p- k m-isomeru se značně změnil s teplotou, a že se množství o-isomeru značně snížilo oproti rovnováženému množství 18,3 procent.

## Příklad 5

Na vzorek amonné formy ZSM-5 o hmotnosti 6 g se působí roztokem 7 g tetrahydrátu octanu hořečnatého v 15 ml vody. Suspenze se zahřívá na 92 °C a nechá se stát přes noc. Pak se suspenze vlije do krystalizační misky a umístí se v sušárně udržované na teplotě 110 °C po dobu asi 7 hodin.

Pak se teplota zvýší asi na 200 °C a produkt se nechá stát další hodinu. Získaný katalyzátor se přes noc umístí v peci o teplotě 500 °C. Hmotnost katalyzátoru na konci tohoto zpracování je 6,68 g.

Analýza ukazuje, že obsah hořčíku je 10,1 hmot. %.

## Příklad 6

Toluen se alkyluje ethylenem v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 5. Reakční podmínky a analytické výsledky jsou shrnuty v tabulce V:

Tabulka V

Pokus číslo	1	2	3
Teplota (°C)	350	400	450
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	7,4	7,4	7,4
Molární poměr toluenu/ethy- len v násadě	5,1	5,1	5,1
Doba provozu (hod.)	1	2	3
Konverze hmot. %			
toluenu	12,6	13,2	10,0
ethylenu	65,2	60,3	43,6
Složení ethyltoluenu			
p-isomer	98,99	98,38	97,83
m-isomer	1,01	1,62	2,17
o-isomer	0	0,027	0,049

Ze shora uvedených výsledků je zřejmé, že selektivita na p-xylenu je výjimečně vysoká a vznikají pouze nepatrná množství o-isomeru.

## Příklad 7

HZSM-5 s velikostí krystalitů 0,02 až 0,05  $\mu\text{m}$  se smísí s 35 hmotnostními % aluminu, jako pojiva, a směs se vytlačováním zpracuje na 1,6 mm válečkovité částice. 10 g vzorek tohoto extrudátu se máčí přes noc při teplotě místnosti v roztoku 8 g 85% kyseliny fosforečné v 10 ml vody. Výsledný produkt se odfiltruje, vysuší se při 120 °C po dobu asi 2 hodin a kalcinuje při 500 °C

po dobu dalších asi 2 hodin. 10 g extrudátu napuštěného fosforem se pak máčí při teplotě místnosti přes noc v roztoku 25 g tetrahydrátu octanu hořečnatého ve 20 ml vody. Pak se produkt odfiltruje, suší při 120 °C po dobu asi 2 hodin a pak umístí do pece, kde se nechá 2 hodiny při 500 °C. Výsledný produkt obsahuje 4,18 hmotnostního % fosforu a 7,41 hmot. % hořčíku.

## Příklad 8

Toluen se alkyluje ethylenem v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 7. Podmínky reakce a analytické výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce VI:

Tabulka VI

Pokus číslo	1	2	3	4	5	6	7
Teplota (°C)	300	350	350	350	400	400	450
Hmotnostní hodinová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	7,4	7,4	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Molární poměr toluen/ethylen v násadě	5,1	5,1	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Doba provozu (hod.)	1	2	3	4	5	6	7
Konverze hmot. %							
toluenu	2,4	7,1	8,2	9,2	8,0	20,1	13,2
ethylenu	1,6	29,3	17,2	55,1	12,7	59,9	2,1
Složení ethyltoluenu							
p-isomer	100	100	99,2	98,6	98,04	98,96	98,84
m-isomer	—	—	0,8	1,4	1,88	1,04	1,16
o-isomer	—	—	—	—	0,08	0,04	—

Ze shora uvedených výsledků je zřejmé, že použitý katalyzátor je vysoce selektivní při výrobě p-ethyltoluenu.

#### Příklad 9

Vzorek amonné formy ZSM-5 o hmotnosti 12 g s velikostí krystalitů 0,02 až 0,05  $\mu\text{m}$  se suspenduje v roztoku 3,21 g kyseliny borité a 0,45 g 85% kyseliny fosforečné rozpuštěné ve 25 ml vody. Suspenze se nechá stát přes noc při teplotě 85 °C a pak se umístí do sušárny udržované při teplotě 110

st. Celsia na dobu asi 6 hodin. Nakonec se produkt umístí přes noc do pece udržované při 500 °C. Získá se 12,62 g katalyzátoru, který obsahuje 4 hmot. % boru (teorie) a 1 hmot. % fosforu (teorie).

#### Příklad 10

Toluen se alkyluje ethylenem v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 9. Reakční podmínky a analytické výsledky jsou shrnuty v tabulce VII:

Tabulka VII

Pokus číslo	1	2
Teplota (°C)	350	350
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost ( $\text{hod}^{-1}$ )	7,4	4,0
Molární poměr toluen/ethylen v násadě	4,5	2,3
Doba provozu (hod.)	1	2
Konverze hmot. % toluenu	13,3	24,5
ethylenu	63,0	64,3
Složení ethyltoluenu		
p-isomer	82,0	76,8
m-isomer	17,9	23,1
o-isomer	0,127	0,094

Ze shora uvedených výsledků je zřejmé, že vznikne extrémně malé množství o-isomeru, i když se vyrobí spolu s požadovaným p-isomerem, který tvoří hlavní produkt i značné množství m-isomeru.

#### Příklad 11

Vzorek amonné formy ZSM-5 o hmotnosti 12 g, který má velikost krystalitů asi 2  $\mu\text{m}$  se suspenduje v roztoku 14 g tetrahydrátu octanu hořečnatého a 0,8 g kyseliny borité rozpuštěné ve 25 ml vody. Suspenze se zahřeje na 88 °C, nechá se stát přes noc

a pak se zahřívá v sušárně na 110 °C po dobu asi 8 hodin. Získaný produkt se přes noc umístí v peci o teplotě 500 °C. Hmotnost výsledného katalyzátoru, který se získá jako konečný produkt je 14,93 g. Jeho obsah hořčíku (teorie) je 9,3 hmot. % a obsah boru (teorie) je 2,6 hmot. %.

#### Příklad 12

Katalyzátoru podle příkladu 11 se použije pro alkylaci toluenu ethylenem. Reakční podmínky a analytické výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce VIII:

Tabulka VIII

Pokus číslo	1	2	3	4
Teplota (°C)	350	350	400	400
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost ( $\text{hod}^{-1}$ )	7,4	4,0	7,4	4,0
Molární poměr toluen/ethylen v násadě	4,5	2,2	4,5	2,2
Doba provozu (hod.)	1	2	3	4
Konverze hmot. % toluenu	8,7	8,6	4,9	10,6
ethylenu	49,9	38,2	25,9	40,1
Složení ethyltoluenu				
p-isomer	94,8	94,1	91,0	90,6
m-isomer	5,2	5,9	9,0	9,4
o-isomer	—	—	—	—

Ze shora uvedených výsledků je zřejmé, že se dosáhne vysokého výtěžku ethyltoluenu a ve směsi výsledných produktů se nezjistí žádný o-ethyltoluen.

## Příklad 13

Vzorek vodíkové formy ZSM-5 o hmotnosti 5,3 g s velikostí krystalitů asi 2  $\mu\text{m}$  se zpracovává párou při 515 °C po dobu 2 hodin při rychlosti uvádění páry 8,8 ml kapalné vody za hodinu. Pak se teplota zvýší

na 640 °C. Toluenu se dávkuje rychlostí 180 ml/hod. po dobu 4 hodin a 15 minut. Pak se teplota sníží na 550 °C, katalyzátor se propláchne dusíkem a ochladí. Získá se produkt s předem zavedeným koksem.

## Příklad 14

Toluenu se alkyluje ethylenem v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 13. Reakční podmínky a analytické výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce IX.

Tabulka IX

Pokus číslo	1	2	3	4
Teplota (°C)	300	350	350	350
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	7,4	7,4	4,0	7,4
Molární poměr toluenu/ethylen v násadě	5	5	2,5	5
Doba provozu (hod.)	1	2	3	4
Konverze hmot. % toluenu	4,1	16,8	25,9	14,4
ethylen	24,1	76,8	67,6	65,6
Složení ethyltoluenu				
p-isomer	93,15	81,79	78,89	84,74
m-isomer	6,95	18,21	21,11	15,26
o-isomer	—	—	—	—

Opět je zřejmé, že se dosáhne vysokých výtěžků p-ethyltoluenu, přičemž nevzniká žádný o-ethyltoluen.

## Příklad 15

Ethylbenzen se nechá reagovat s ethylenem v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 9. Podmínky reakce a analytické výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce X:

Tabulka X

Teplota (°C)	350
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	3,9
Molární poměr ethylbenzen/ethylen v násadě	1,9
Doba provozu (hod.)	8
Konverze hmot. %	

ethylbenzen	30,2
ethylen	71,2
Složení diethylbenzen	
p-isomer	81,65
m-isomer	18,35
o-isomer	—

Ze shora uvedených výsledků je zřejmé, že hlavním produktem je p-diethylbenzen a že nevzniká žádný o-isomer.

## Příklad 16

Ethylbenzen a ethylen se nechají reagovat v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 7. Použité reakční podmínky a složení a množství kapalných produktů jsou souhrnně uvedeny v tabulce XI:



Tabulka XI

Pokus číslo	Teplota (°C)	Hmotnostní hodnová pro- storová rychlost ethyl- benzenu/ethylenu (hod <sup>-1</sup> )	Konverze ethyl- benzenu (%)	benzen	toluen	Selektivita hmot. % xylen	ethyl- toluen	p-	m-	o- diethylbenzen	Arg <sup>+</sup>
1	350	3,5/0,4	9,7	7,9	2,7	0,5	1,7	85,7	0	0	1,5
2	350	3,5/0,8	6,0	7,7	—	—	—	91,5	0,8	0	—
3	400	3,5/1,2	6,3	12,0	3,1	0,7	0,6	82,6	1,2	0	—

## Příklad 17

Toluen se alkyluje ethylalkoholem v přítomnosti katalyzátoru podle příkladu 9. Reakční podmínky a analytické výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce XII:

Tabulka XII

Teplota (°C)	500
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost toluenu (hod <sup>-1</sup> )	5,0
ethylalkoholu (hod <sup>-1</sup> )	0,5
Doba provozu (hod.)	4
Konverze hmot. % toluenu	6,8
ethylalkoholu	100
Složení ethyltoluenu	
p-isomer	85,5
m-isomer	14,5
o-isomer	—

Ze shora uvedených výsledků je znovu

Tabulka XIII

Pokus číslo	1	2	3
Teplota (°C)	400	450	500
Hmotnostní hodinová prostorová rychlost (hod <sup>-1</sup> )	7,4	3,9	3,9
Molární poměr toluen/ethylen v násadě	5	2,5	2,5
Doba provozu (hod.)	1	2	3
Konverze hmot. % toluen	0,17	5,5	3,7
Složení ethyltoluenu			
p-isomer	80	84,6	77,8
m-isomer	20	15,4	22,2
o-isomer	—	—	—

Ze shora uvedených výsledků je zřejmá vysoká selektivita na p-ethyltoluen.

zřejmě, že se selektivně vyrábí p-ethyltoluen, přičemž nevzniká žádný o-isomer.

## Příklad 18

Vzorek HZSM-5 o hmotnosti 10 g se suspenduje v roztoku 3,25 g 85% kyseliny fosforečné ve 150 ml methanolu. Suspenze se nechá jemně vařit pod zpětným chladičem přes noc a pak se umístí do sušárny, ve které se udržuje teplota 150 °C na asi 3 hodiny. Nakonec se vzorek tohoto katalyzátoru kalcinuje v peci na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. Získaný produkt obsahuje 7,82 hmot. % fosforu.

## Příklad 19

Toluen se alkyluje ethylenem za použití katalyzátoru z příkladu 18. Reakční podmínky a analytické výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce XIII:

## PREDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob ethylace toluenu nebo ethylbenzenu, vyznačený tím, že se toluen nebo ethylbenzen uvádí do styku s ethylačným činidlem za teploty 250 až 600 °C, tlaku 9,81 kPa až 9810 kPa, hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 0,1 až 100 h<sup>-1</sup>, a molárním poměru monoalkylbenzenu k ethylačnému činidlu v násadě v rozmezí 1 až 10 v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího krystalický aluminosilikátový zeolit, který má aktivitu vyjádřenou pomocí hodnoty  $\alpha$  v rozmezí 2 až 5000, kapacitu sorpce xylynu vyšší než 1 g/100 g zeolitu, dobu sorpce o-xylynu pro 30% shora uvedené kapacity vyšší než 10 minut, přičemž kapacita sorpce a doba sorpce jsou měřeny při 120 °C a tlaku xylynu 0,6 ± 0,1 kPa, přičemž poměr silika : alumina v krystalickém aluminosilikátovém zeolitu je alespoň 12 a hodnota C-indexu leží přibližně v rozmezí 1 až 12.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pracuje při teplotě 300 až 500 °C.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se pracuje při hmotnostní hodinové prostorové rychlosti 2,5 až 7,5 h<sup>-1</sup>.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že molární poměr toluenu nebo ethylbenzenu k ethylačnému činidlu je 2 až 8.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že jako ethylačného činidla se použije ethylen, ethylalkoholu, ethylhalogenidu, diethyletheru, ethylmerkaptanu nebo diethylsulfidu.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se použije krystalického aluminosilikátového zeolitu, který byl předběžně modifikován spojením s 0,5 až 40 % hmotnostních kyslíčnicku fosforu, antimonu, boru, uranu, hořčíku, zinku a/nebo vápníku.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se použije krystalického aluminosilikátového zeolitu, který byl předběžně modifikován působením páry při teplotě 250 až 1000 °C po dobu 0,5 až 100 hodin.

8. Způsob podle bodů 1 až 5 a 7, vyznačený tím, že se použije krystalického aluminosilikátového zeolitu, který byl předběžně modifikován uložením uhlíkatých úsad v množství 2 až 75 % hmotnostních.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačený tím, že jako krystalického aluminosilikátového zeolitu se použije zeolitu ZSM-5.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačený tím, že se použije krystalického aluminosilikátového zeolitu ve směsi s pojivem.