

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

206 489 B

(21) A bejelentés száma: 4402/90

(22) A bejelentés napja: 1990. 04. 09.

(30) Elsőbbségi adatok:

469 998 1990. 01. 25. US

469 999 1990. 01. 25. US

470 015 1990. 01. 25. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 90/02038

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 91/11411

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 2/12

(40) A közzététel napja: 1992. 03. 30.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 11. 30. SZKV 92/11

(72) Feltalálók:

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

(73) Szabadalmaz:

Mobil Oil Corp., Fairfax, Virginia (US)

(54) **Eljárás aromás vegyületek alkilezésére szintetikus, porózus, kristályos zeolit katalizátor alkalmazásával**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás aromás vegyületek alkilezésére, az aromás vegyületet legalább egy alkilezőszerrel, szintetikus, porózus, kristályos zeolit katalizátor jelenlétében reagáltatva, oly módon, hogy katalizátorként olyan zeolitot alkalmaznak, amelynek a röntgendiffrakciós spektruma az alábbi értékeket mutatja:

Síkok közötti távolság

Relatív intenzitás

d [nm]

I/I₀×100

1,236±0,04

M-VS

1,103±0,02

M-S

0,883±0,014

M-VS

0,618±0,012

M-VS

Síkok közötti távolság

d [nm]

0,600±0,010

0,406±0,007

0,391±0,007

0,342±0,006

Relatív intenzitás

I/I₀×100

W-M

W-S

M-VS

VS

ahol W = 0-20

M = 20-40

S = 40-60

VS = 60-100.

A találmány tárgya eljárás aromás vegyületek alkilezésére szintetikus, porózus, kristályos zeolit katalizátor alkalmazásával.

Bebizonyosodott, hogy a zeolitos anyagok, mind a szintetikusak, mind pedig a természetesek, a különböző típusú szénhidrogén-átalakulásokat katalizálják. Bizonyos zeolitos anyagok rendezettek, így a porózus, kristályos alumínium-szilikátoknak meghatározott kristályszerkezete van – amint azt röntgendiffrakciós vizsgálattal kimutatták –, amelyen belül nagyszámú kisebb üreg foglal helyet, s ezeket az üregeket még kisebb csatornák és pórusok köthetik össze. Ezek az üregek és pórusok egy specifikus zeolit anyagban egyforma méretűek. Mivel ezeknek a pórusoknak a dimenziói olyanok, hogy bizonyos méretű molekulákat adszorbeálnak, míg a nagyobb méretűeket nem, ezek az anyagok mint „molekulaszítók” váltak ismeretessé, és tulajdonságaikat kihasználva, ezeket sokféle módon használják. Az ilyen molekulaszítók, mind a természetesek, mind a szintetikusak, pozitív ion-tartalmú kristályos szilikátok széles körét foglalják magukba. Ezek a szilikátok úgy jellemezhetők, mint a SiO_4 és a periódusos rendszer IIIA csoportjába tartozó elem oxidja, például az AlO_4 , merev, háromdimenziós szerkezete, amelyben a tetraéderek térhálósan, oxigénatomok megosztásával vannak összekötve, emellett az összes IIIA csoportbeli elem, például az alumínium, és a szilíciumatomok aránya az oxigénhez 1 : 2. A IIIA csoportbeli elemet, például az alumíniumot, tartalmazó tetraéder elektrovezetékét kiegyensúlyozza egy kation, például egy alkálifém- vagy alkáliföldfémkation beépülése a kristályba. Ezt úgy fejezhetjük ki, hogy a IIIA csoportbeli elem, például az alumínium, és a különböző kationok, így a Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ vagy Li^+ kationok számának aránya azonos az egységgel. Egy bizonyos típusú kation kicserélhető teljesen vagy részlegesen egy másik típusú kationnal, a szokásos ioncserélő eljárásokat alkalmazva.

A technika állásából ismert eljárásokkal a szintetikus zeolitokat nagy változatosságban állították elő. Ezek közül a zeolitok közül sokat betűvel vagy más megfelelő szimbólummal jelöltek. Ilyenek például a Z zeolit (2 882 243 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), az X zeolit (2 882 244 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), az Y zeolit (3 130 007 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZK-5 zeolit (3 247 195 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZK-4 zeolit (3 314 752 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZSM-5 zeolit (3 702 886 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZSM-11 zeolit (3 709 979 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZSM-12 zeolit (3 832 449 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZSM-20 (3 972 983 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), a ZSM-35 zeolit (4 016 245 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), és a ZSM-23 zeolit (4 076 842 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

Egy adott zeolit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aránya gyakran változhat.

Így például a X zeolit szintetizálható 2–3 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányokkal; az Y zeolit 3–6 arányokkal. Némely zeolitban az $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány felső határa kötetlen. A ZSM-5 például olyan zeolit, amelyben az $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arány legalább 5 és felfelé a jelenlegi mérési módszerek határáig. A 3 941 871 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás porózus kristályos szilikátokat ismert, amelyet nem szándékosan bevitt alumínium-oxidot tartalmazó reakciókeverékből állítanak elő, és amely a ZSM-5 zeolitra jellemző röntgendiffrakciós spektrumot mutat. A 4 061 724, 4 073 865 és 4 104 294 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások különböző alumínium-oxid- és fémtartalmú kristályos szilikátokat ismertetnek.

Az alkilezés a szénhidrogének egyik legfontosabb és leghasználatosabb reakciója. Katalizátorként Lewis és Bronsted savakat használnak, beleértve számos természetes és szintetikus zeolitot. Az aromás szénhidrogénvegyületek alkilezése bizonyos kristályos zeolit katalizátorok alkalmazásával a technika állásából ismert. A 3 251 897 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás például folyadékfázisú alkilezést ismertet kristályos alumínium-szilikátok, így faujasit, heulandit, klinoptilolit, mordenit, dachiardit, X zeolit és Y zeolit jelenlétében.

A 3 631 120 és 3 641 177 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások folyadékfázisú eljárást ismertetnek aromás szénhidrogének alkilezésére olefinekkel, bizonyos zeolitok jelenlétében.

A 3 751 504 és 3 751 506 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások aromás szénhidrogének gőzfázisú alkilezését ismertetik olefinekkel, egy specifikus típusú zeolit katalizátor jelenlétében.

A 3 755 483 és 4 393 262 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások propilén és benzol gőzfázisú reakcióját ismertetik ZSM-12 zeolit jelenlétében, izopropil-benzolt előállítva.

A 4 469 908 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás aromás szénhidrogének alkilezését ismerteti viszonylag rövidláncú, 1–5 szénatomos alkilezőszerekkel, alkilező katalizátorként ZSM-12 zeolitot használva.

A 4 835 73 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárást ismertet viszonylag hosszúláncú alkil-fenolok előállítására, fenolt hosszúláncú alkilezőszerrel alkilezve, amely utóbbi egy vagy több, legalább 5 szénatomos alkilcsoportot tartalmaz, katalizátorként egy zeolitot, így kankrinitet, gmelinitet, mordenitet, offretitet vagy ZSM-12 zeolitot használva.

Az ismert eljárások közös hátránya, hogy szelektivitásuk a kívánt termék tekintetében korlátozott. A találmány feladata az eljárás szelektivitásának a javítása.

Ezt a feladatot a találmány értelmében úgy oldjuk meg, hogy az aromás vegyületeket olyan szintetikus, porózus, kristályos zeolit alkilező katalizátor jelenlétében reagáltatjuk legalább egy alkilezőszerrel, amelynek a röntgendiffrakciós spektruma lényegileg az I. táblázatban feltüntetett értékeket foglalja magában.

A találmány tárgya eljárás aromás vegyületek alkilezésére, oly módon, hogy az aromás vegyületet legalább egy alkilezőszerrel reagáltatjuk alkilező katalizátor jelenlétében, katalizátorként egy szintetikus porózus kristályos zeolitot alkalmazva, amelynek röntgendiffrakciós spektruma lényegileg az I. táblázatban feltüntetett értékeket foglalja magában.

Az „aromás” kifejezés az itt alkalmazott alkilezhető vegyületekkel kapcsolatban, összhangban a technika állásából ismertekkel, magában foglalja a szubsztituált és nemszubsztituált mono- és polinukleáris vegyületeket. Heteroatomot tartalmazó aromás jellegű vegyületek szintén használhatók, feltéve, hogy a választott reakciókörülmények között nem hatnak katalizátormérgekként.

Azoknak az aromás vegyületeknek, amelyeket alkilezhetünk, legalább egy, az aromás maghoz közvetlenül kapcsolódó hidrogénatommal kell rendelkezni. Az aromás gyűrű szubsztituálva lehet egy vagy több alkil-, aril-, alkil-aril-, alkoxi-, aril-oxi-, hidroxi-, cikloalkil-, halogén és/vagy más csoportokkal, amelyek nem gátolhatják az alkilezési reakciót. Az eljárás egy speciális kiviteli módja szerint az aromás vegyület fenolos vegyület.

Megfelelő aromás szénhidrogének a benzol, toluol, xilol, naftalin, antracén, naftacén, perilén, koronén és fenantrén.

Az alkilcsoportok, amelyek mint szubsztituensek az aromás vegyületen jelen lehetnek, általában 1–22 szénatomot, előnyösen 1–8 szénatomot és a legelőnyösebben 1–4 szénatomot tartalmaznak.

Az alkilcsoporttal szubsztituált megfelelő aromás vegyületek a toluol, xilol, izopropil-benzol, normálpropil-benzol, α -metil-naftalin, etil-benzol, kumol, mezitilén, durol, p-cimol, butil-benzol, pszeudokumol, o-dietil-benzol, m-dietil-benzol, p-dietil-benzol, izoamil-benzol, izohexil-benzol, pentaetil-benzol, pentaetil-benzol, 1,2,3,4-tetraetil-benzol, 1,2,3,5-tetrametil-benzol, 1,2,3,4-trietil-benzol, 1,2,3-trimetil-benzol, m-butil-toluol, p-butil-toluol, 3,5-dietil-toluol, o-etil-toluol, p-etil-toluol, m-propil-toluol, 4-etil-m-xilol, dimetil-naftalinok, etil-naftalin, 2,3-dimetil-antracén, 9-etil-antracén, 2-metil-antracén, o-metil-antracén, 9,10-dimetil-fenantrén és 3-metil-fenantrén. Kiindulási anyagokként nagyobb molekulásúlyú alkil-aromás szénhidrogének is használhatók, ezek az aromás szénhidrogének olefin-oligomerekkel végzett alkilezésével előállított aromás szénhidrogének. Ezekre a vegyületekre a szakterületeken gyakran hivatkoznak, mint termékekre, ilyenek a hexil-benzol, nonil-benzol, dodecil-benzol, pentadecil-benzol, hexil-toluol, nonil-toluol, dodecil-toluol és pentadecil-toluol. Az alkilezett terméket igen gyakran, mint magas forráspontú frakciót kapjuk, amelynél az aromás maghoz kapcsolódó alkilcsoport 6–12 szénatomos.

Egy olyan reformált anyag, amely lényeges mennyiségben tartalmaz benzol-, toluol- és/vagy xilol-komponenseket, igen jól használható kiindulási anyag a találmány szerinti alkilező eljáráshoz.

Megfelelő alkilezhető fenolos vegyületek a metil-fe-

nolok (krezolok), dimetil-fenolok (xilenolok), etil-, propil- és butil-fenolok, halogén-fenolok (például klór- és bróm-fenolok), alkil-halogén-fenolok, alkoxi-fenolok, dihidroxibenzolok (például hidrokinon, pirokatechin, rezorcin) és hidroxilezett kondenzált gyűrűs rendszerek, például a naftolok, antranolok és fenantranolok.

A találmány szerinti eljárás egyik kiviteli módja szerint az alkilezőszer egy szerves vegyület, amely legalább egy, az alkilezhető aromás vegyülettel reagálni képes, 1–5 szénatomot tartalmazó alkilező csoporttal rendelkezik. Ilyen megfelelő alkilezőszerek a C_2 – C_5 olefinek, így az etilén-, propilén, a butének és a pentének; alkoholok (beleértve a mono-, di- és trialkoholokat), így a metanol, etanol, propanolok, butanolok és pentanolok; aldehidek, így a formeldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butiraldehyd és n-valeraldehyd-, és az alkil-halogenidek, így a metil-klorid, etil-klorid, propil-kloridok, butil-kloridok és pentil-kloridok.

A találmány szerinti eljárás említett kiviteli módjánál kiváltképpen jól használható alkilezőszerek a könnyű olefinek keverékei. Így megfelelő alkilezőszerek az etilén, propilén, butének és/vagy pentének keverékei, amelyek számos, finomítóbeli áramnak főkomponensei, ilyenek például a fűtőgáz, a gázgenerátor-hulladékgáz, amely etilént, propilént stb. tartalmaz, a kőolajkrakkolók könnyű olefineket tartalmazó hulladékgázai, és a finomítók FCC propán/propilén áramai. Így például, egy tipikus FCC könnyű olefineket tartalmazó áram összetétele a következő:

	Tömeg%	Mól%
etán	3,3	5,1
etilén	0,7	1,2
propán	14,5	15,3
propilén	42,5	46,8
izobután	12,9	10,3
n-bután	3,3	2,6
butének	22,1	18,32
pentánok	0,7	0,4

A fenti kiviteli módnál a találmány szerinti eljárással előállítható hasznos termékek az etil-benzol és kumol (benzol alkilezésénél etilénnel, illetve propilénnel) és az alkilezett reformált anyagok (reformált anyag alkilezésénél fűtőgázzal vagy más, könnyű olefin-forrással). Abban az esetben, amikor benzolt alkilezve etil-benzolt vagy kumolt állítunk elő, azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárás 500 ppm xilolnál kevesebb mellékterméket eredményez.

A találmány szerinti eljárás egy másik kiviteli módja szerint az alkilezőszer egy alifás vagy aromás szerves vegyületet egy vagy több, legalább 6 szénatomot, előnyösen legalább 8 szénatomot és még előnyösebben legalább 12 szénatomot tartalmazó alkilező alifás csoporttal rendelkezik. Megfelelő alkilezőszerek például az olefinek, így a hexének, heptének, oktének, nonének, decének, undecének és dodecének; az alkoholok, így hexanolok, heptanolok, oktanolok, nonanolok, dekanolok, undekanolok és dodekanolok; és az alkil-halogenidek, így a hexil-kloridok, oktil-kloridok és dodecil-kloridok. Használhatók továbbá elágazó láncú alkilezőszerek, elsősorban oligomerizált olefinek, így a

kevés szénatomos olefinek, mint az etilén, propilén és butilén trimerjei, tetramerjei és pentamerjei. Ennek a második kiviteli módnak a tipikus termékei, elsősorban akkor, ha a betáplált anyag benzolt, toluolt, xilolt vagy naftalint tartalmaz, aromás kenőolaj-alapanyagok, amelyek alacsony dermedésponttal és zavarosodási ponttal, nagy viszkozitással és jó hő- és oxidatív-stabilitással rendelkeznek. Ha a betáplált anyag fenol, akkor a szintetikus detergensek gyártásához használható hosszúlancú alkil-fenolok állíthatók elő.

A találmány szerint alkilező eljárásban katalizátorként alkalmazott porózus kristályos zeolit kalcinált formájában az alábbi I. táblázatban feltüntetett vonalakat magában foglaló röntgendiffrakciós spektrummal rendelkezik.

I. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás, I/I ₀ ×100
1,236±0,04	M-VS
1,103±0,02	M-S
0,883±0,014	M-VS
0,618±0,012	M-VS
0,600±0,010	W-M
0,406±0,007	W-S
0,391±0,007	M-VS
0,342±0,006	VS

még specifikusabban az alábbi II. táblázatban felsorolt vonalakat magában foglaló röntgendiffrakciós spektrummal:

II. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
3,00±0,22	W-M
2,21±0,13	W
1,236±0,04	M-VS
1,103±0,02	M-S
0,883±0,014	M-VS
0,618±0,012	M-VS
0,600±0,010	W-M
0,406±0,007	W-S
0,391±0,007	M-VS
0,342±0,006	VS

és még specifikusabban az alábbi III. táblázatban felsorolt vonalakat magában foglaló röntgendiffrakciós spektrummal:

III. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
1,236±0,04	M-VS
1,103±0,02	M-S
0,883±0,014	M-VS
0,686±0,014	W-M
0,618±0,012	M-VS

Síkok közötti távolság
d [nm]

Relatív intenzitás
I/I₀×100

5	0,600±0,010	W-M
	0,554±0,010	W-M
	0,492±0,009	W
	0,464±0,008	W
	0,441±0,008	W-M
	0,425±0,008	W
10	0,410±0,007	W-S
	0,406±0,007	W-S
	0,391±0,007	M-VS
	0,375±0,006	W-M
	0,356±0,006	W-M
15	0,342±0,006	VS
	0,330±0,005	W-M
	0,320±0,005	W-M
	0,314±0,005	W-M
	0,307±0,005	W
20	0,299±0,005	W
	0,282±0,005	W
	0,278±0,005	W
	0,268±0,005	W
	0,259±0,005	W

A kalcinált kristályos anyag a legspecifikusabban az alábbi IV. táblázatban felsorolt vonalakat magában foglaló röntgendiffrakciós spektrummal rendelkezik:

IV. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
3,00 ±0,22	W-M
2,21 ±0,13	W
1,236±0,04	M-VS
1,103±0,02	M-S
0,883±0,014	M-VS
0,686±0,014	W-M
0,618±0,012	M-VS
0,600±0,010	W-M
0,554±0,010	W-M
0,492±0,009	W
0,464±0,008	W
0,441±0,008	W-M
0,425±0,008	W
0,410±0,007	W-S
0,406±0,007	W-S
0,391±0,007	M-VS
0,375±0,006	W-M
0,356±0,006	W-M
0,342±0,006	VS
0,330±0,005	W-M
0,320±0,005	W-M
0,314±0,005	W-M
0,307±0,005	W
0,299±0,005	W
0,282±0,005	W
0,278±0,005	W
0,268±0,005	W
0,259±0,005	W

Ezeket az értékeket standard technikákkal határoztuk meg. Az alkalmazott sugárzás a réz K-alfa dublettje volt, a szcintillációs számlálóval felszerelt diffraktométerhez computer csatlakozott. Az I csúcsmagasságokat és azok helyzetét a 2 θ függvényében (ahol θ a Bragg-féle szöget jelenti) a diffraktométerhez csatlakozó computerrel algoritmus alkalmazásával határoztuk meg. Ezekből meghatároztuk a regisztrált vonalakhoz tartozó 100 I/I₀ relatív intenzitásokat (ahol I₀ a legerősebb vonal vagy csúcs intenzitása) és a síkok közötti d (obs.) távolságot nanométer [nm] egységekben. Az I–IV. táblázatban a relatív intenzitásokat szimbólumokkal adtuk meg, amelyeknek jelentése a következő: W = gyenge, M = közepes, S = erős és VS = igen erős. Ezek a jelölések a következő intenzitás-értékeknek felelnek meg:

W = 0–20

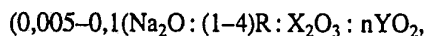
M = 20–40

S = 40–60

VS = 60–100

Tudni kell, hogy ezek a röntgendiffrakciós spektrumok a zeolitok minden fajtájára jellemzők. Mind a nátrium, mind az egyéb kationformák lényegében ugyanazt a spektrumot mutatják, a síkok közötti távolság némi eltolódásával és a relatív intenzitás kisebb változásával. További kisebb változások lehetségesek az egyes mintáknál, mind az Y/X arány, például a szilícium/alumínium mólarány, mind pedig a hőkezelés fókától függően.

A találmány szerinti alkilezési eljárásban katalizátorként alkalmazott porózus, szintetikus zeolit általában az $X_2O_3 : (n)YO$ moláris viszonyt magában foglaló összetétellel rendelkezik, ahol X háromvegyértékű elem, így alumínium, bór, vas és/vagy gallium, előnyösen alumínium, Y négyvegyértékű elem, így szilícium és/vagy germánium, előnyösen szilícium és n legalább 10, általában 10–150, még inkább 10–60 és leginkább 20–40. Szintetizált formájában a zeolit képlete vízmentes alapon, az oxidok móljai/n mól YO_2 formában kifejezve a következő:



a képletben R szerves komponens. A Na és R komponensek a zeolithoz a kristályosítás alatti jelenlétük eredményeképpen kapcsolódnak, és ezek a kristályosítást követő módszerekkel könnyen eltávolíthatók, amint azt a továbbiakban részletesebben ismertetjük.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott zeolit hőre stabil és nagy felülettel rendelkezik, nagyobb mint körülbelül 400 m²/g, a BET-tesztel mérve (BET = Brunauer, Emmet és Teller), és a hasonló kristályszerkezetekhez képest szokatlanul nagy szorpciós kapacitással rendelkezik. A zeolit speciálisan 4,5 tömeg%-nál nagyobb, általában 7 tömeg%-nál nagyobb egyensúlyi adszorpciós értéket mutat ciklohexángőzre, nagyobb, mint 10 tömeg% n-hexángőzre és általában 10 tömeg%-nál nagyobb vízgőzre. Amint az a fenti képletből nyilvánvaló, a szintetizált zeolit csaknem

mentes a nátriumkationoktól. Ezért mint savkatalízis-akvitással rendelkező alkilező katalizátor használható anélkül, hogy először kicserélési műveletet át kellene mennie. A szintetizált anyag eredeti nátriumkationjai azonban a kívánt mértékig a szakirodalomból jól ismert eljárásokkal, ioncserével legalább részben más kationokkal kicserélhetők. Előnyös cserekationok a fémionok, hidrogénionok, hidrogénprekursorok, például ammóniumionok és ezek keverékei. Kiváltképpen előnyösek azok a kationok, amelyek a katalizátor aktivitását az alkilezéshez megszabják. Ilyenek a hidrogén, a ritka földfémek és az elemek periódusos rendszerének IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB és VIII csoportjaiba tartozó fémek kationjai.

Alkilező katalizátorként való felhasználása előtt a zeolitot a jelenlévő szerves komponens teljes vagy részleges eltávolítása céljából hőkezelésnek kell alávetni.

A találmány szerinti zeolit alkilező katalizátor közvetlenül kombinálva használható egy hidrogénező komponenssel, így wolframmal, vanádiummal, molibdénnel, rénniummal, nikkel, kobalttal, krómmal, mangánnal vagy egy nemesfémmel, így platínával vagy palládiummal, amikor is hidrogénező-dehidrogénező funkció megy végbe. Ez a komponens bevezethető a katalizátorkeverékbe kristályosítással, cserével juttatva a keverékbe, ha egy IIIA csoportbeli elem, például alumínium van a szerkezetben, ezzel impregnálva vagy fizikailag alaposan összekeverve vele. Ez a komponens impregnálható a zeolitba vagy zeolitra, például – platina esetében – a zeolitot platinafémet tartalmazó ion oldattal kezelve. Erre a célra megfelelő platina-vegyületek a hidrogén-[hexakloro-platinát(IV)] platina(II)-klorid és platina-amin-komplexet tartalmazó különböző vegyületek.

A zeolitot a találmány szerinti alkilező eljárásban való felhasználása előtt legalább részben dehidratálni kell. Ezt végezhetjük úgy, hogy a zeolitot 200–595 °C hőmérsékletre melegítjük levegőn, nitrogénben stb., légköri, légköri alatti vagy feletti nyomáson, 30 perc–48 óra időtartamra. A dehidratálást végezhetjük szobahőmérsékleten is, a kristályos anyagot csupán vákuumba helyezve, de így hosszabb idő szükséges a dehidratálás megfelelő fokának eléréséhez.

Az eljárásban használt zeolitot előállíthatjuk egy olyan reakciókeverékből, amely tartalmaz alkáli- vagy alkáliföldfém- (M), például nátrium- vagy káliumkation forrást, az X háromvegyértékű elem, például az alumínium oxidját, az Y négyvegyértékű elem, például a szilícium oxidját, egy szerves (R) irányító szert, hexametilén-imint és vizet. A reakciókeverék összetétele az oxidok mólarányaiban kifejezve a következő:

Reagens	Szokásos	Előnyös
YO_2/X_2O_3	10–60	10–40
H_2O/YO_2	5–100	10–50
OH^-/YO_2	0,01–1,0	0,1–0,5
M/YO_2	0,01–2,0	0,1–1,0
R/YO_2	0,05–1,0	0,1–0,5

Egy előnyös szintézismódnál az YO_2 reagens lényeges mennyiségben tartalmaz szilárd YO_2 reagenst, pél-

dául legalább körülbelül 30 tömeg%-ban. Ha az YO_2 szilícium-dioxid, akkor a kristályképződést a fenti keverékből elősegíti, ha legalább körülbelül 30 tömeg% szilárd szilícium-dioxidot tartalmazó szilícium-dioxid-forrást használunk, például „Ultrasil”-t (kicsapott, porlasztással szárított szilícium-dioxid, amely 90 tömeg% szilícium-dioxidot tartalmaz) vagy „HiSil”-t (kicsapott, hidratált szilícium-dioxidot, amely 87 tömeg% szilícium-dioxidot, 6 tömeg% szabad vizet és a hidratálásból származó 4,5 tömeg% kötött vizet tartalmaz és szemcse nagysága 0,02 mikron). Ha más szilícium-dioxid forrást használunk, például „Q-Brand”-ot (28,8 tömeg% szilícium-dioxidot, 8,9 tömeg% nátrium-oxidot és 62,3 tömeg% vizet tartalmazó nátrium-szilikátot) használunk, akkor a kristályosítás kevés vagy semmi előállítani kívánt zeolitot eredményezhet, és más kristályszerkezetek, például a ZSM-12 szennyező fázisai képződhetnek. Ezért az YO_2 , például a szilícium-dioxid forrás legalább 30 tömeg% szilárd YO_2 -t, például szilícium-dioxidot, még előnyösebben legalább 40 tömeg% szilárd YO_2 -t, például szilícium-dioxidot tartalmaz.

Az előállítani kívánt zeolit kristályosítást statikus körülmények között vagy keverés közben végezhetjük, megfelelő reaktorban, így polipropilén edényben, teflonnal bélelt vagy rozsdamentes acél autoklávban. A kristályosítást általában 80–225 °C hőmérsékleten végezzük, 25 óra–60 nap időtartamig. Ezután a kristályokat a folyadéktól elválasztjuk és kitermeljük.

A kristályosítást megkönnyíti a termelt kristály teljes tömegére számított legalább 0,01%, előnyösen 0,10% és még előnyösebben 1% oltókristály jelenléte.

A találmány szerinti eljárásban való felhasználása előtt a zeolitot előnyösen keverjük egy másik anyaggal, amely hőálló és az izoparaffinok találmány szerinti alkilezési eljárásában alkalmazott egyéb körülményeknek is ellenáll. Ilyen anyagok az aktív és inaktív anyagok, a szintetikus és a természetben előforduló zeolitok, valamint a szervesetlen anyagok, így agyagok, kovárd és/vagy más fémoxidok, így a timföld (alumínium-oxid). Ez utóbbi lehet a természetben előforduló vagy előállítható géles csapadékok vagy gélek formájában, beleértve a szilícium-dioxid és fémoxidok keverékeit. Egy olyan anyag alkalmazása, amely katalitikusan maga is aktív, a zeolittal együtt, vagyis a zeolittal való keverése vagy jelenléte annak szintézise alatt, megváltoztathatja a katalizátor konverzióját és/vagy szelektivitását. Az inaktív anyagok célszerűen hígítóként szolgálnak, az átalakulás mértékét szabályozzák, s így az alkilezett termékeket gazdaságosan és ellenőrzött módon állítjuk elő anélkül, hogy más eszközöket kellene alkalmazni a reakciósebesség szabályozására. Ezeket az anyagokat bekeverhetjük a természetben előforduló agyagokba, például bentonitba és kaolinba, s ez a nagyipari izoparaffin-alkilezési eljárás körülményei között javítja a zeolit törési szilárdságát. Ezek az anyagok, vagyis az agyagok, oxidok stb. a katalizátor kötőanyagaiként hatnak. Kívánatos olyan katalizátor előállítása, amely jó törési szilárdsággal rendelkezik, mivel a nagyipari felhasználásban célszerű megakad-

lyozni, hogy a katalizátor széttöredezzon porszerű anyagokká. Ezeket az agyag kötőanyagokat általában csak arra a célra használják, hogy a katalizátor törési szilárdságát javítsák.

A természetben előforduló agyagok, amelyek a zeolittal keverhetők, a montmorillonit- és kaolin-családot foglalják magukba, ezekhez tartoznak a szubbentonitok és a kaolinok, amelyek általában mint Dixie, McNamee, Georgia és Florida agyagok néven ismertek vagy mások, amelyekben a fő ásványi komponens a halloysit, kaolinit, dickit, vagy anauxit. Ezek az agyagok használhatók nyers állapotban, ahogy kibányászták őket vagy először kalcinálásnak, savkezelésnek vagy kémiai módosításnak alávetve. A zeolitokkal keverhető kötőanyagok még a szervesetlen oxidok, így a timföld.

A fenti anyagokon kívül a zeolitot keverhetjük egy porózus mátrix anyaggal, ilyen keverék a szilícium-dioxid-alumíniumoxid, szilíciumdioxid-magnéziumoxid, szilíciumoxid-cirkóniumoxid, szilíciumdioxid-tóriumoxid, szilíciumdioxid-berilliumoxid, szilíciumdioxid-titánoxid, valamint a hármas keverékek, így a szilíciumdioxid-alumíniumoxid-tóriumoxid, szilíciumdioxid-alumíniumoxid-cirkóniumoxid, szilíciumdioxid-alumíniumoxid-magnéziumoxid és szilíciumdioxid-magnézium-oxid-cirkóniumoxid. Előnyös lehet a fenti mátrixnak legalább egy részét a kolloid formában előállítani, ami a kötött katalizátor-komponens(ek) extrudálását megkönnyíti.

A zeolit és a szervesetlen oxid mátrix egymás közötti aránya tág határok között változhat. Így a zeolit tartalma a keverékben 1–90 tömeg%, és még inkább, elsősorban ha a keveréket gyöngyalakban készítjük el, 2–80 tömeg%.

A találmány szerinti alkilező katalizátor stabilitását növelhetjük gőzkezeléssel, amit célszerűen úgy végzünk, hogy a zeolitot 101–2500 kPa nyomáson, legalább 1 órán át (előnyösen 1–200 órán át) legalább 300 °C (előnyösen 300–650 °C) hőmérsékleten, 5–100% gőzzel kezeljük. Egy speciális kiviteli mód szerint a katalizátort légköri nyomáson 1–25 órán át, 315–540 °C-on 75–100% gőzzel kezeljük.

A találmány szerinti alkilező eljárást általában 0–500 °C, előnyösen 50–400 °C és legelőnyösebben 100–350 °C hőmérsékleten és 20–25 350 kPa, előnyösen 100–2550 kPa nyomáson végezzük, az alkilezhető aromás vegyület és az alkilezőszer 0,1:1–50:1, előnyösen 0,5:1–10:1 molaránya mellett, és a betáplált anyag tömegének óránkénti térsébsége 0,1–500, előnyösen 0,5–100, ahol a tömeg/óra/térsébség az aktív katalizátor (és kötőanyag, ha jelen van) teljes tömegére van számítva.

A találmány szerinti alkilezési eljárást végezhetjük szakaszosan, félig folyamatosan vagy folyamatosan, álló, fluidizált vagy mozgóágas katalizátorrendszert használva.

A találmányt közelebbről a példákkal és az ábrákkal szemléltetjük, mely utóbbiak a következők:

az 1–5. ábra az 1., 3., 4., 5. és 7. példa szerinti kalcinált kristályos anyag röntgendiffrakciós spektru-

ma, és a 6–10. ábra a későbbi 15. példa szerinti eljárás kivitelezésének grafikus ábrázolása.

Ha a példákban szorpciós adatokat adunk meg, összehasonlítva a szorpciós kapacitásokat vízre, ciklohexánra és/vagy n-hexánra, akkor az egyensúlyi adszorpciós értékeket a következőképpen határozzuk meg:

a kalcinált adszorbens mért mintáját a szükséges, tiszta, adszorbeáló gőzzel 0,133 kPa-nál kisebb nyomásra evakuált adszorpciós kamrában érintkezésbe hozzuk, és 1,6 kPa nyomású vízgőzzel vagy 5,3 kPa nyomású n-hexán- vagy 5,3 kPa nyomású ciklohexángőzzel hozzuk érintkezésbe, ahol ezek a nyomások kisebbek, mint a szóban forgó adszorbeáló anyag gőzfolyadék egyensúlyi nyomása 90 °C-on. A nyomást konstans értéken tartjuk (körülbelül $\pm 0,066$ kPa eltéréssel), az adszorbeáló gőzt manostáttal szabályozva adagolva be az adszorpciós periódus alatt, ami nem több mint körülbelül 8 óra. Amikor a kristályos zeolit az adszorbeáló anyagot adszorbeálta, a nyomáscsökkenés következtében a manostáton kinyílik egy szelep, amely további adszorbeálható gőzt enged a kamrába, s így a szükséges fenti nyomás helyreáll. A szorpció akkor fejeződik be, ha a nyomásváltozás a manostát működtetéséhez már nem elegendő. A tömegnövekedésből kiszámítjuk a minta adszorpciós kapacitását, g/100 g kalcinált adszorbens értékben. Az eljárásban alkalmazott zeolit vízgőzre általában 10 tömeg%-nál nagyobb, ciklohexángőzre 4,5 tömeg%-nál, rendszerint 7 tömeg%-nál nagyobb és n-hexángőzre 10 tömeg%-nál nagyobb egyensúlyi adszorpciós értékeket mutat.

Ha az alfa-értékét vizsgáljuk, akkor meg kell jegyeznünk, hogy az alfa-érték közelítőleg jelzi a katalizátor katalitikus krakkoló aktivitását egy standard katalizátorral összehasonlítva, és megadja a relatív sebességi állandót (a normál hexán konverziójának sebessége/katalizátor-térfogat/időegység). Ez egy igen aktív szilíciumdioxid–alumíniumoxid krakkoló katalizátor aktivitásán alapszik, amelynél $\alpha = 1$ (sebességi állandó $= 0,016 \text{ sec}^{-1}$). Az itt használt alfa-tesztet az irodalom ismertette [J. Catalysis, 61, 390–396 (1980)].

1. példa

1 tömegrész nátrium-aluminátot (43,5 tömeg% Al_2O_3 , 32,2 tömeg% Na_2O , 25,6 tömeg% H_2O) feloldunk 1 tömegrész 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 103,13 tömegrész vizet tartalmazó oldatban. Ehhez az oldathoz 4,50 tömegrész hexametilén-imint adunk. Az így kapott oldatot 8,55 tömegrész kicsapott, porlasztva szárított szilícium-dioxidhoz („Ultrasil”, SiO_2 körülbelül 90 tömeg%) adjuk.

A reakciókeverék összetétele mólarányokban a következő:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	= 30,0
OH^-/SiO_2	= 0,18
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 44,9
Na/SiO_2	= 0,18
R/SiO_2	= 0,35

ahol R hexametilén-imin.

A keveréket rozsdamentes acél reaktorban, keverés közben, 150 °C-on 7 napig kristályosítjuk. A kristályos

terméket kiszűrjük, vízzel mossuk, 120 °C-on szárítjuk és 20 órán át 538 °C-on kalcináljuk. Ekkor az V. táblázatban feltüntetett fővonalakat tartalmazó röntgendiffrakciós spektrumot kapjuk. Az 1. ábra a kalcinált termék röntgendiffrakciós spektrumát szemlélteti. A kalcinált termék szorpciós kapacitását mérve a következő értékeket kapjuk:

H_2O	15,2 tömeg%
ciklohexán	14,6 tömeg%
n-hexán	16,7 tömeg%

A zeolit nem-kalcinált anyag kémiai összetétele a következő:

Komponens	tömeg%
SiO_2	66,9
Al_2O_3	5,40
Na	0,03
Hamu	76,3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mólarány	21,1

V. táblázat

2-théta fokok	Síkok közötti távolság d [nm]	I/I ₀
2,80	3,155	25
4,02	2,198	10
7,10	1,245	96
7,95	1,112	47
10,00	0,885	51
12,90	0,686	11
14,34	0,618	42
14,72	0,602	15
15,90	0,557	20
17,81	0,498	5
20,20	0,440	20
20,91	0,425	5
21,59	0,412	20
21,92	0,406	13
22,67	0,392	30
23,70	0,375	13
24,97	0,357	15
25,01	0,356	20
26,00	0,343	100
26,69	0,331	14
27,75	0,321	15
28,52	0,313	10
29,01	0,308	5
29,71	0,301	5
31,61	0,2830	5
32,21	0,2779	5
33,35	0,2687	5
34,61	0,2592	5

2. példa

Az 1. példa szerinti előállított kalcinált kristályos termék egy részét az alfa-tesztben vizsgálva azt találtuk, hogy annak alfa-értéke 224.

3-5. példa

Három különböző szintézis-reakciókeveréket készítettünk a VI. táblázatban feltüntetett összetétellel. A keveréket nátrium-alumínáttal, nátrium-hidroxiddal, „Ultrasil”-lel, hexametilén-iminnel (R) és vízzel készítjük el. A keverékeket 150 °C, 143 °C, illetve 150 °C hőmérsékleten tartjuk 7, 8, illetve 6 napig, rozsdamentes acél autoklávokban autogén nyomáson. A szilárd anyagokat a nem reagált komponensektől szűréssel elkülönítjük, vízzel mossuk és 120 °C-on szárítjuk. Elvégezzük a kristályok röntgendiffrakciós vizsgálatát, szorpciós, felületi és kémiai analizisét. A szorpciós, felület és kémiai analizisek eredményeit a VI. táblázatban tüntetjük fel, a röntgendiffrakciós spektrumokat a 2, 3, illetve 4. ábra szemlélteti. A szorpciós és felület-méréseket a kalcinált terméken végeztük.

VI. táblázat

Példa	3	4	5
Szintéziskeverék	mólarány		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30,0	30,0	30,0
OH ⁻ /SiO ₂	0,18	0,18	0,18
H ₂ O/SiO ₂	19,4	19,4	44,9
Na/SiO ₂	0,18	0,18	0,18
R/SiO ₂	0,35	0,35	0,35
Termékösszetétel, tömeg%			
SiO ₂	64,3	68,5	74,5
Al ₂ O ₃	4,85	5,58	4,87
Na	0,08	0,05	0,01
N	2,40	2,33	2,12
Hamu	77,1	77,3	78,2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mólarány	22,5	20,09	26,0
Adsorpció, tömeg%			
H ₂ O	14,9	13,6	14,6
ciklohexán	12,5	12,2	13,6
n-hexán	14,6	16,2	19,0
Felület, m ² /g	481	492	487

6. példa

A 3., 4. és 5. példa szerinti, 538 °C-on 3 órán át kalcinált kristályos szilikát-termékek bizonyos mennyiségeit megvizsgáltuk az alfa-tesztben, és azt találtuk, hogy ezek alfa-értéke 227, 180, illetve 187.

7. példa

A zeolit egy további előállításának szemléltetése céljából 4,49 tömegrész hexametilén-imint adunk

1 tömegrész nátrium-alumínátot, 1 tömegrész 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 44,19 tömegrész vizet tartalmazó oldathoz. Az oldathoz 8,54 tömegrész „Ultrasil” szilícium-dioxidot adunk. A keveréket 145 °C-on, keverés közben, 59 órán át kristályosítjuk, az így kapott terméket vízzel mossuk és 120 °C-on szárítjuk.

A szárított kristályos termék röntgendiffrakciós spektrumát az 5. ábra szemlélteti és demonstrálja, hogy a termék találmány szerinti kristályos anyag. A termék kémiai összetételét, adszorpciós és felületanalízisét a VII. táblázat tartalmazza.

VII. táblázat

Termékösszetétel (nem kalcinált)	
C	12,1 tömeg%
N	1,98 tömeg%
Na	640 ppm
Al ₂ O ₃	5,0 tömeg%
SiO ₂	74,9 tömeg%
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mólarány	25,4 tömeg%
Adsorpció, tömeg%	
ciklohexán	9,1 tömeg%
n-hexán	14,9 tömeg%
H ₂ O	16,8 tömeg%
Felület, m ² /g	479 tömeg%

8. példa

A 7. példa szerinti 25 g szilárd kristályos terméket nitrogénáramban, 538 °C-on, 5 órán át kalcinálunk, majd további 16 órán át 538 °C-on 5% oxigént tartalmazó gázzal (nitrogénegyensúly) átöblítjük.

A kalcinált anyag egyenként 3 g-os mintáit ioncserének vetjük alá, külön-külön, 100 ml 0,1 n TEABr, TPABr és LaCl₃ oldattal. Az ioncserét szobahőmérsékleten végezzük 24 órán át, és ezt háromszor megismételjük. Az ioncserélt mintákat kiszűrjük, vízzel halogénmentesre mossuk és szárítjuk. Az ioncserélt minták összetételét az alábbiakban szemléltetjük, ismertetve a kristályos szilikát ioncserélő kapacitását különböző ionokra.

Ioncserék

Ionos összetétel, tömeg%	TEA	TPA	La
Na	0,095	0,089	0,063
N	0,30	0,38	0,03
C	2,89	3,63	–
La	–	–	1,04

9. példa

A 8. példa szerinti lantánnal cserélt 14-25 mesh szemcsenagyságú mintát 538 °C-on 3 órán át levegőn kalcináltuk.

A kalcinált minta alfa-értéke 173.

10. példa

A 9. példa szerinti kalcinált, lantánnal cserélt mintát 649 °C-on 100%-os gőzben 2 órán át alapos gőzölésnek vetettük alá. A gőzölt minta alfa-értéke 22, ami bizonyítja, hogy a zeolit szigorú hidrotermális kezelés után is igen jó stabilitással rendelkezik.

11. példa

Ez a példa a találmány szerinti zeolit előállítását szemlélteti, amikor a fenti általános képletben X jelentése bór. 2,59 tömegrész bórsavat adunk 1 tömegrész 45 tömeg%-os kálium-hidroxid-oldatot és 42,96 tömegrész vizet tartalmazó oldathoz. Ezután az oldathoz 8,56 tömegrész „Ultrasil” szilícium-dioxidot adunk, és a keveréket alaposan homogenizáljuk, majd 3,88 tömegrész hexametilén-imint adunk hozzá.

A reakciókeverék összetétele molarányokban kifejezve a következő:

SiO ₂ /B ₂ O ₃	=6,1
OH ⁻ /SiO ₂	=0,06
H ₂ O/SiO ₂	=19,0
K/SiO ₂	=0,06
R/SiO ₂	=0,30

ahol R hexametilén-imin.

A keveréket rozsdamentes acél reaktorban 150 °C-on, keverés közben, 8 napon át kristályosítjuk. A kristályos terméket kiszűrjük, vízzel mossuk és 120 °C-on szárítjuk. A termék egy részét 540 °C-on 6 órán át kalcináljuk, ekkor a következő szorpciós kapacitásokkal rendelkezik:

H ₂ O (1,6 kPa)	11,7 tömeg%
ciklohexán (5,3 kPa)	7,5 tömeg%
n-hexán (5,3 kPa)	11,4 tömeg%

A kalcinált kristályos anyag felületét 405 m²/g-nak mértük (BET).

A nem kalcinált anyag kémiai összetétele a következő volt:

N	1,94 tömeg%
Na	175 ppm
K	0,60 tömeg%
Bór	1,04 tömeg%
Al ₂ O ₃	920 ppm
SiO ₂	75,9 tömeg%
Hamu	74,11 tömeg%
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molarány	1406
SiO ₂ /Al+B ₂ O ₃ , molarány	25,8

12. példa

A 11. példa szerinti kalcinált kristályos termék egy részét ammónium-kloriddal kezeljük és újra kalcináljuk. A végső kristályos terméket alfa-tesztben vizsgáljuk és azt találjuk, hogy annak alfa-értéke 1.

13. példa

Ez a példa egy másik olyan zeolitkészítményt szemléltet, amelynél a fenti képletben X jelentése bór. 2,23 tömegrész bórsavat adunk 1 tömegrész 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 73,89 tömegrész vizet tartalmazó oldathoz. Az így készített oldathoz 15,29 tömegrész „HiSil” szilícium-dioxidot, majd

6,69 tömegrész hexametilén-imint adunk. A reakciókeverék összetétele molarányokban kifejezve a következő:

SiO ₂ /B ₂ O ₃	=12,3
OH ⁻ /SiO ₂	=0,056
H ₂ O/SiO ₂	=18,6
K/SiO ₂	=0,056
R/SiO ₂ SiO ₂	=0,30

ahol R hexametilén-imin.

A keveréket rozsdamentes acélreaktorban, 9 napig 300 °C-on, keverés közben kristályosítjuk. A kristályos terméket kiszűrjük, vízzel mossuk és 120 °C-on szárítjuk. Az anyagot 6 órán át 540 °C-on kalcinálva, annak szorpciós kapacitása a következő:

víz (1,6 kPa)	14,4 tömeg%
ciklohexán (5,3 kPa)	4,6 tömeg%
n-hexán (5,3 kPa)	14,0 tömeg%

A kalcinált kristályos anyag felülete 438 m²/g.

A nem kalcinált anyag kémiai összetétele a következő:

Komponens	Tömeg%
N	2,48
Na	0,06
Bór	0,83
Al ₂ O ₃	0,50
SiO ₂	73,4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molarány	=249
SiO ₂ /Al+B ₂ O ₃ , molarány	=28,2

14. példa

A 13. példa szerinti kalcinált kristályos termék egy részét az alfatesztben vizsgáltuk, és azt találtuk, hogy annak alfa-értéke 5.

15. példa

Összehasonlító katalizátor-öregedési kísérleteket végeztünk benzol alkilezésre propilénnel a találmány szerinti zeolittal és ZSM-12 zeolittal, ahol a reakciókörülmények a következők voltak: a benzol tömegének óránkénti térsébsége 17 h⁻¹, a benzol/propilén molarány 3 : 1 és a nyomás 2170 kPa.

A találmány szerinti zeolitot úgy állítjuk elő, hogy 4,49 tömegrész hexametilén-imint adunk 1,00 tömegrész nátrium-aluminátot, 1,00 tömegrész 50 tömeg%-os nátrium-hidroxid-oldatot, 8,54 tömegrész „Ultrasil VN3”-at és 44,19 tömegrész ionmentesített vizet tartalmazó keverékhez. A reakciókeveréket 143 °C-ra melegítjük, és ezen a hőmérsékleten autoklávban keverve kristályosítjuk. Az anyag tökéletes kikristályosodása után a hexametilén-imin nagy részét az autoklávól szabályozott desztillációval eltávolítjuk, a zeolitkristályokat a maradék folyadékból kiszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és szárítjuk.

A zeolitkristályok egy részét Al₂O₃-dal keverjük, így olyan keveréket képezünk, amely 65 tömegrész zeolitot és 35 tömegrész Al₂O₃-ot tartalmaz. Ehhez a keverékhez vizet adunk, így a katalizátort extrudált formában tudjuk elkészíteni.

A katalizátort úgy aktiváljuk, hogy 540 °C-on nitrogénben kalcináljuk, majd vizes ammónium-nitráttal

ioncserét végzünk és 540 °C-on levegőben újra kalcináljuk.

A 6. ábra a tökéletes propilén-konverzióhoz szükséges hőmérsékletet szemlélteti. 130 °C-on a találmány szerinti zeolit 270 üzemóra alatt, izoterm reakciókörülmények között nem öregszik.

A találmány szerinti zeolit és a ZSM-12 zeolit szelektivitását izopropil-benzolokra (IPBs) a 7., illetve 8. ábra szemlélteti. A találmány szerinti zeolitot használva, az átlagos szelektivitást az izopropil-benzolokra közel 100%, míg a ZSM-12 zeolitot használva 90%, a teljes propilénkonverzió reakciókörülményei között. Ez és a kromatográfiás vizsgálat bizonyítja, hogy a ZSM-12 katalizátoron a propilén oligomerizálódik, és így kisebb a szelektivitás izopropil-benzolra.

A 9. ábrán látható adatok azt mutatják, hogy a találmány szerinti zeolit aktívabb diizopropil-benzolok (DIPB) képzésénél, mint a ZSM-12 zeolit. Így, ha benzolt propilénnel alkilezünk, akkor a találmány szerinti zeolittal a termékek 10 tömeg%-a diizopropil-benzol, elsősorban a meta- és a para-izomerek. A 9. ábra szemlélteti, hogy a para-diizopropil-benzol kitermelése nagyobb a találmány szerinti zeoliton (az összes szénhidrogénterméknek körülbelül 5 tömeg%-a), mint a ZSM-12 zeoliton (körülbelül 4 tömeg%). A diizopropil-benzolok közttermékek a dihidroxi-benzolok, így a hidrokinon (p-) és rezorcin (m-) előállításánál, amelyek az iparban használható fontos anyagok.

A 10. ábra azt mutatja be, hogy a reakciótermékekben hogy változik az n-propil-benzol és a kumuláris ZSM-12 zeoliton és a találmány szerinti zeoliton, a reakció-hőmérséklet függvényében. A találmány szerinti zeolittal az n-propil-benzol és a kumuláris aránya 270 reakcióórán át körülbelül konstans, 160 ppm értéket mutat. Összehasonlításképpen, ez az érték a ZSM-12 zeolitra 700 ppm, azonos, 98% + propilénkonverziós körülmények között, de magasabb hőmérsékleten.

16. példa

Ez a példa kumuláris alkilezését szemlélteti propilénnel, a találmány szerinti zeolit jelenlétében, diizopropil-benzolokat előállítva. Az alkilezés reakciókörülményei: 2170 kPa nyomás, 150 °C hőmérséklet és 1:1 kumuláris/propilén mólarány. A kumuláris 81%-ban alakult át alkilezett terméké. A diizopropil-benzolok 84 tömeg%-át képezik ennek az alkilezett terméknek, a többi triizopropil-benzol. A diizopropil benzolokból para- 65 tömeg%, meta- 34 tömeg% és orto- 1 tömeg%.

17. példa

Ez a példa fenol alkilezését szemlélteti α -C₁₄-olefínnel, a találmány szerinti zeoliton, alkilezett fenolok keverékét előállítva. Az alkilezést 1 literes autoklávban végezzük, 400 g (2,02 mól) olefint, 95 g (1,01 mól) fenolt, 38 g katalizátort és 65 tömeg% MCM-22/35 tömeg% Al₂O₃ kötőanyagot használva. A reakcióidő 6 óra 177 °C-on és 2860 kPa nyomású nitrogénben. A termék analízise mono-, di- és tri-tetradecil-fenolok jelenlétét mutatta ki.

18. példa

Ez a példa benzol alkilezését szemlélteti 1-dodecén-nel, két ismert alkilező katalizátort, az AlCl₃ Lewis-savat és a béta-zeolitot (4 301 316 számú amerikai egyesült államokbeli leírás) használva. Az izomerek megoszlását a VIII. táblázat szemlélteti.

VIII. táblázat

Az izomerek megoszlása, tömeg%-ban, 1-dodecénnek végzett alkilezésénél

Alkil-benzol izomer	AlCl ₃	béta-zeolit
2	30	57
3	19	18
4	17	10
5	17	7
6	17	8

A dodecil-benzol-keverék összetétele bizonyos mértékig függ az alkalmazott savkatalizátortól. Ismertették, hogy a kénsav 41 tömeg% 2-dodecil-benzolt eredményez, míg a hidrogén-fluorid csak 20 tömeg%-ot. Hasonló eredmények mutatkoznak más alkilezéseknél is, ahol viszonylag hosszúláncú, vagyis C₆+ alkilezőszereket használnak.

19. példa

Ez a példa benzol alkilezését szemlélteti alfa-C₁₄-olefínnel (Shell-féle Neodene-14) a 15. példa szerint előállított találmány szerinti zeoliton és külön béta-zeoliton. Az alkilezést 1 literes autoklávban végezzük, 400 g (2,02 mól) olefint, 79 g (1,01 mól) benzolt és 38 g katalizátort használva. A reakcióidő 6 óra 204 °C-on, 2860 kPa nitrogénnyomáson. A képződött izomerek megoszlását a IX. táblázat szemlélteti.

IX. táblázat

Az alkilezett izomerek megoszlása, tömeg%

Alkil-benzol izomer	Találmány szerinti zeolittal	béta-zeolittal
2	59,2	54,7
3	36,5	20,3
4	2,5	9,4
5	0,9	5,8
6	0,4	5,3
7	0,5	5,5

Amint azt a 18. és 19. példák adatai mutatják, a találmány szerinti zeolit, mint alkilező katalizátor használata jelentősen nagyobb százalékból adja a 2- és 3-alkil-izomerfajta alkilezett terméket, mint az ismert Lewis-sav vagy a béta alkilező katalizátor azonos vagy hasonló körülmények között.

A 8-16 szénatomos oldalláncokat tartalmazó alkilezett termékek igen hasznosak, mint közttermékek a

lineáris alkil-benzolszulfonát szintetikus detergenssek előállításánál.

20. példa

Két különböző zeolit katalizátort, a 15. példa szerint előállított találmány szerinti zeolitot és béta-zeolitot használtunk külön alkilező kísérletekben (A és B), lényegileg azonos körülmények között, kenőolaj-alapanyagokat előállítva.

Mindegyik katalizátorkészítmény 65 tömeg% alumínium-oxid kötőanyagot tartalmazott.

Az alkilezési reakciót mindegyik kísérletben 1 literes autoklávban végeztük, 400 g (2,02 mól) alfa-C₁₄ olefint (Shell, Neodone-14), 79 g (1,01 mól) benzolt (5 : 1 benzol/olefin molarány) és 38 g katalizátort használva, 204 °C-on, 6 órán át, 2860 kPa nitrogénnyomáson.

Az alábbi X. táblázat az említett zeolitokkal végzett alkilezésből kapott kenőolajhozamokat és a kenőolajok tulajdonságait szemlélteti.

X. táblázat

	„A” kísérlet	„B” kísérlet
Katalizátor	Találmány szerinti (15. példa)	béta-zeolit
Kenőolajhozam, tömeg%	77,0	37,0
A kenőolaj tulajdonságai:		
Dermedéspont, °C	-51	-51
Zavarosodási pont, °C	-39	-46
Kinem.viszkozitás 40 °C-on, cSt	12,59	14,54
Kinem.viszkozitás 100 °C-on, cSt	3,151	3,471
VI	113	117

A gázkromatográfiás és térionizációs tömegspektrográfiás analízis azt mutatja, hogy a találmány szerinti katalizátorral előállított szintetikus kenőolaj 67 tömeg% mono-, illetve 33 tömeg% dialkil-benzolszármazékot tartalmaz. A másik katalizátor, vagyis a béta-zeolit nemcsak a mono- és dialkil-benzolok képződését eredményező alkilezést segítette elő, de a C₁₄-olefin oligomerizációját is, C₂₈-olefineket eredményezve. A találmány szerinti katalizátor azon kívül, hogy egyedülálló alkilezési szelektivitást mutat, jelentősen aktívabb, és a béta-zeolithoz hasonlóan igen alacsony dermedéspontú és zavarosodási pontú alkilezett benzol kenőolaj-alapanyagot eredményez.

21. példa

Ebben a példában a találmány szerinti katalizátor aktivitását hasonlítjuk össze a béta-zeolitéval, naftalint alfa-C₁₄-olefinnel alkilezve. A reakciót a 20. példában leírtakhoz hasonló eljárási körülmények között végezzük, az alfa-olefint és a naftalint 0,5 : 1 molarányban alkalmazva. Az alkilezett naftalin kenőolaj hozama kö-

rülbelül 94 tömeg%, és a termék szintetikus kenőolaj, amely túlnyomórészt mono-, di- és trialkil-naftalinok keverékéből áll és a XI. táblázatban feltüntetett tulajdonságokkal rendelkezik.

XI. táblázat

Katalizátor	Találmány szerinti zeolit
A kenőolaj hozama, tömeg%	94
A kenőolaj tulajdonságai:	
Dermedéspont, °C	<-54
Kin.viszk.40 °C-on, cSt	37,27
Kin.viszk.100 °C-on, cSt	5,894
VI	100

22. példa

Ez a példa a találmány szerinti zeolit katalizátor kitűnő aktivitását és szelektivitását szemlélteti más aromások, így toluol (22A példa) és xilol (22B példa) alkilezésénél C₁₄-olefinnel, benzolhoz (22C példa) hasonlítva, hasonló körülmények között. Az eredményeket a XII. táblázat szemlélteti.

XII. táblázat

Példa száma	22.A	22.B	22.C
Aromás	Toluol	Xilol	Benzol
Olefin	C ₁₄	C ₁₄	C ₁₄
C ₁₄ /aromás molarány	1	1	1
Kenőolaj hozam, tömeg%	88,6	73,0	92,0
A kenőolaj tulajdonságai:			
Dermedéspont, °C	-54	-54	-43
Zavarosodási pont, °C	-54	-47	-42
Kin.viszk. 40 °C-on, cSt	9,408	16,13	7,651
Kin.viszk. 100 °C-on, cSt	2,505	3,393	2,265
VI	87	70	106

23. példa

Ez a példa egy olyan, találmány szerinti alkilezési eljárást mutat be, amelyben az 1-decén oligomerizációjából kapott olefines anyag a tápanyag, az oligomerizációhoz propanol promotort tartalmazó bór-trifluorid katalizátort használva. Az alkilezésnél alkalmazott katalizátor a 15. példa szerint előállított találmány szerinti zeolit, Al₂O₃ kötőanyaggal keverve és hidrogénformájává alakítva.

Az 1-decént, a bór-trifluoridot és a propanolt az 1-decén oligomerizálása céljából bevezetjük a reaktor-

ba. Az oligomerizált terméket először nátrium-hidroxiddal, majd vízzel mossuk, és a könnyű termékeket vákuumdesztillációs berendezésben eltávolítjuk. 250 g 1-decén-oligomert, amely 33 tömeg% C₃₀-olefint, 52 tömeg% C₄₀-olefint és 15 tömeg% C₅₀-olefint tartalmaz, használnunk 78 g benzol alkilezésére, katalizátorként 22 g találmány szerinti zeolitot alkalmazva. A reakciót 2860 kPa nitrogénnyomáson, 204 °C-on, 6 órán át végezzük.

A katalizátort dekantáljuk, és a nem reagált benzolt ledesztilláljuk. A kenőolaj hozama 88 tömeg%, jelezve, hogy 12 tömeg% benzol alkileződött és épült be a decén-oligomer gerinc-szerkezetébe. Ezt az IR-spektrum is igazolja. Az oligomer tulajdonságait a benzol alkilezése előtt és után a XIII. táblázat szemlélteti.

XIII. táblázat

Eljárás	Oligomerizáció	Alkilezés
A kenőolaj tulajdonságai:		
Dermedéspont, °C	<-54	<-54
Zavarosodási pont, °C	<-54	<-54
Kin. visz. 40 °C-on, cSt	25,73	33,03
Kin. visz. 100 °C-on, cSt	5,225	6,039
VI	138	131
A termék minősége		
Hőstabilitás 288 °C-on		
Viszkozitáscsökkenés, %	10,9	4,6
B-10 oxidatív stabilitás		
Viszkozitásnövekedés, %	120	80,6
DSC-IP percek 180 °C-on	5,0	10,5

Az eredmények azt mutatják, hogy az alkilezési művelet benzolt tartalmazó szintetikus kenőolaj-alapanyagot eredményez, kitűnő terméktulajdonságokkal, így igen alacsony dermedés- és zavarosodási ponttal és nagy viszkozitási indexszel, tökéletesített adalékanyagolthatósággal és fokozott hő- és oxidatív-stabilitással.

24. példa

Ez a példa a találmány szerinti alkilezési eljárást szemlélteti, az alkilezést Cr/SiO₂ katalizátorral előállított 1-decén-oligomerral végezve.

Az 1-decén és a Cr/SiO₂ katalizátort bevezetjük az oligomerizációs reaktorba. A termékből a könnyű részeket vákuumban eltávolítjuk (sztrippeljük) és a terméket a benzollal együtt alkilező reaktorba vezetjük.

Az alkilezési reakciót a 23. példában leírt eljárási

körülmények szerint végezzük, de 500 g decén-oligomert és 95 g benzolt használnunk, katalizátorként 36 g találmány szerinti zeolittal. A decén-oligomer tulajdonságait a benzol alkilezése előtt és után a XIV. táblázat mutatja.

XIV. táblázat

Eljárás	Oligomerizáció	Alkilezés
A kenőolaj tulajdonságai		
Dermedéspont, °C	-34	-32
Zavarosodási pont, °C	<-54	-34
Kin. visz. 40 °C-on, cSt	122,9	68,11
Kin. visz. 100 °C-on, cSt	18,33	11,60
VI	167	166

25. példa

A 23. példában leírtakhoz hasonló módon 400 g 204–371 °C forráspontú desztillátumot (78 tömeg%), amit könnyű olefinek ZSM-5 katalizátoron végzett oligomerizációjával állítunk elő, 115 g naftalinnal (12 tömeg%), találmány szerint katalizátoron alkilezünk. Az így kapott 370 °C+ forráspontú kenőolaj 54 tömeg%. A XV. táblázat az alkilezett naftalin kenőolaj-alapanyag tulajdonságait szemlélteti.

XV. táblázat

Eljárás	Olefinkonverzió benzinné és desztillátummá	Alkilezés
Tulajdonságok		
Dermedéspont	-54	-18
Kin. visz. 40 °C-on, cSt	-	152,6
Kin. visz. 100 °C-on, cSt	2,5	10,15
Desztilláció, °C		
IBP/5%	149/191	336/359
10/20%	224/242	372/389
30/40%	253/265	401/413
50%	276	426
60/70%	289/306	441/458
80/90%	328/354	479/509
95%	385	532

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás aromás vegyületek alkilezésére, az aromás vegyületet legalább egy alkilezőszerrel, szintetikus, porózus, kristályos zeolit katalizátor jelenlétében reagál-

atva, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek a röntgendiffrakciós spektruma az alábbi értékeket mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
1,236 ± 0,04	M-VS
1,103 ± 0,02	M-S
0,883 ± 0,014	M-VS
0,618 ± 0,012	M-VS
0,600 ± 0,010	W-M
0,406 ± 0,007	W-S
0,391 ± 0,007	M-VS
0,342 ± 0,006	VS

ahol

W = 0–20

M = 20–40

S = 40–60

VS = 60–100.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek a röntgendiffrakciós spektruma az alábbi értékeket mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
3,00 ± 0,22	W-M
2,21 ± 0,13	W
1,236 ± 0,04	M-VS
1,103 ± 0,02	M-S
0,883 ± 0,014	M-VS
0,618 ± 0,012	M-VS
0,600 ± 0,010	W-M
0,406 ± 0,007	W-S
0,391 ± 0,007	M-VS
0,342 ± 0,006	VS

ahol W, M, S és VS az 1. igénypontban megadott jelentésű.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek a röntgendiffrakciós spektruma a következő értékeket mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
1,236 ± 0,04	M-VS
1,103 ± 0,02	M-S
0,883 ± 0,014	M-VS
0,686 ± 0,014	W-M
0,618 ± 0,012	M-VS
0,600 ± 0,010	W-M
0,554 ± 0,010	W-M
0,492 ± 0,009	W
0,464 ± 0,008	W
0,441 ± 0,008	W-M
0,425 ± 0,008	W
0,410 ± 0,007	W-S
0,406 ± 0,007	W-S
0,391 ± 0,007	M-VS
0,375 ± 0,006	W-M
0,356 ± 0,006	W-M
0,342 ± 0,006	VS
0,330 ± 0,005	W-M
0,320 ± 0,005	W-M
0,314 ± 0,005	W-M
0,307 ± 0,005	W

Síkok közötti távolság

Relatív intenzitás

d [nm]

I/I₀×100

0,299 ± 0,005	W
0,282 ± 0,005	W
0,278 ± 0,005	W
0,268 ± 0,005	W
0,259 ± 0,005	W

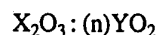
ahol W, M, S és VS az 1. igénypontban megadott jelentésű.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek a röntgendiffrakciós spektruma a következő értékeket mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ ×100
3,00 ± 0,22	W-M
2,21 ± 0,13	W
1,236 ± 0,04	M-VS
1,103 ± 0,02	M-S
0,883 ± 0,014	M-VS
0,686 ± 0,014	W-M
0,618 ± 0,012	M-VS
0,600 ± 0,010	W-M
0,554 ± 0,010	W-M
0,492 ± 0,009	W
0,464 ± 0,008	W
0,441 ± 0,008	W-M
0,425 ± 0,008	W
0,410 ± 0,007	W-S
0,406 ± 0,007	W-S
0,391 ± 0,007	M-VS
0,375 ± 0,006	W-M
0,356 ± 0,006	W-M
0,342 ± 0,006	VS
0,330 ± 0,005	W-M;
0,320 ± 0,005	W-M
0,314 ± 0,005	W-M
0,307 ± 0,005	W
0,299 ± 0,005	W
0,282 ± 0,005	W
0,278 ± 0,005	W
0,268 ± 0,005	W
0,259 ± 0,005	W

ahol W, M, S és VS az 1. igénypontban megadott jelentésű.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek összetétele az



50 moláris viszonyt foglalja magában, és ebben n értéke legalább 10, X háromvegyértékű elem és Y négyvegyértékű elem.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy X alumínium és Y szilícium.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek egyensúlyi adszorpciós kapacitása ciklohexángőzre nagyobb mint 4,5 tömeg% és n-hexángőzre nagyobb mint 10 tömeg%.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,

hogy legalább egy, telítetlen 2–5 szénatomos alifás csoportot tartalmazó alkilezőszert alkalmazunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkilezőszerként propilént és aromás vegyületként benzolt és/vagy kumolt alkalmazunk.

10. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkilezőszerként etilént és aromás vegyületként benzolt alkalmazunk.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy, legalább 6 szénatomos alifás láncot tartalmazó alkilezőszert alkalmazunk.

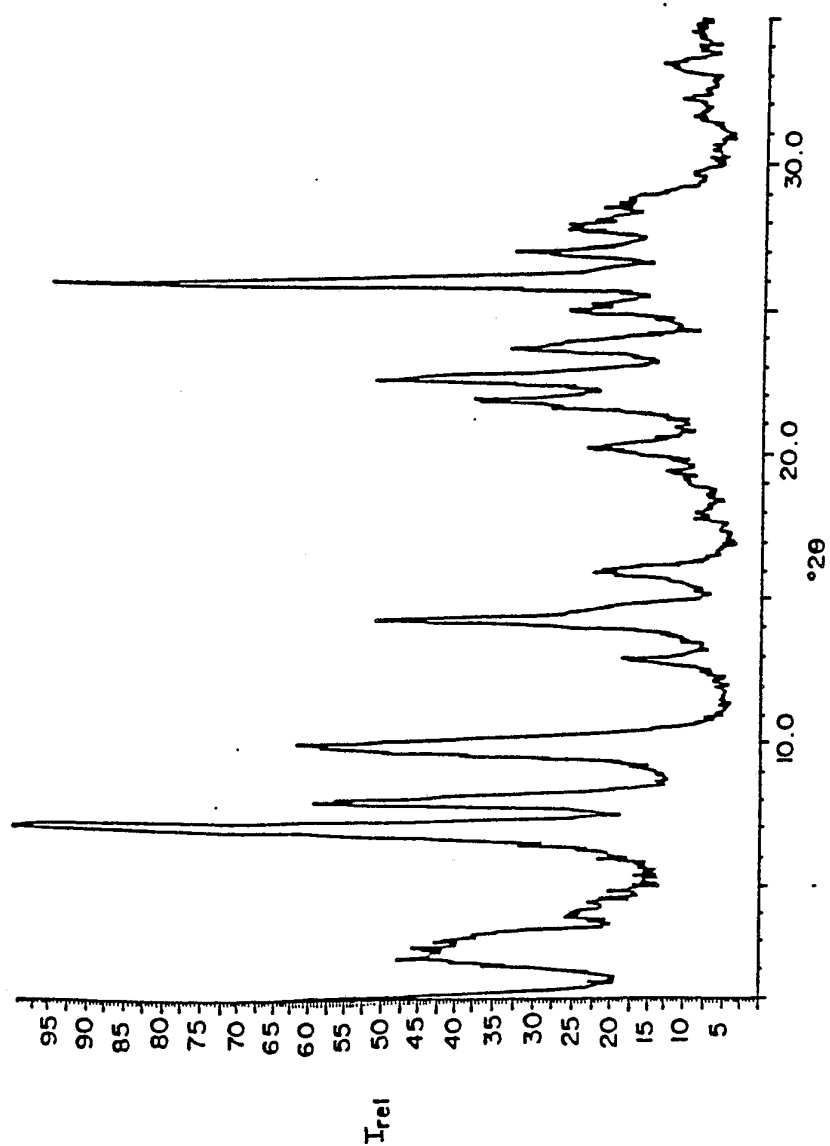
12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,

hogy aromás vegyületként szénhidrogént vagy fenolos vegyületet alkalmazunk.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkilezési körülményekként 0–500 °C hőmérsékletet, 20–25 350 kPa nyomást, 0,1–500 tömeg/óra/térsésséget és az alkilezhető aromás vegyület és az alkilezőszer 0,1 : 1–50 : 1 mólarányát alkalmazzuk.

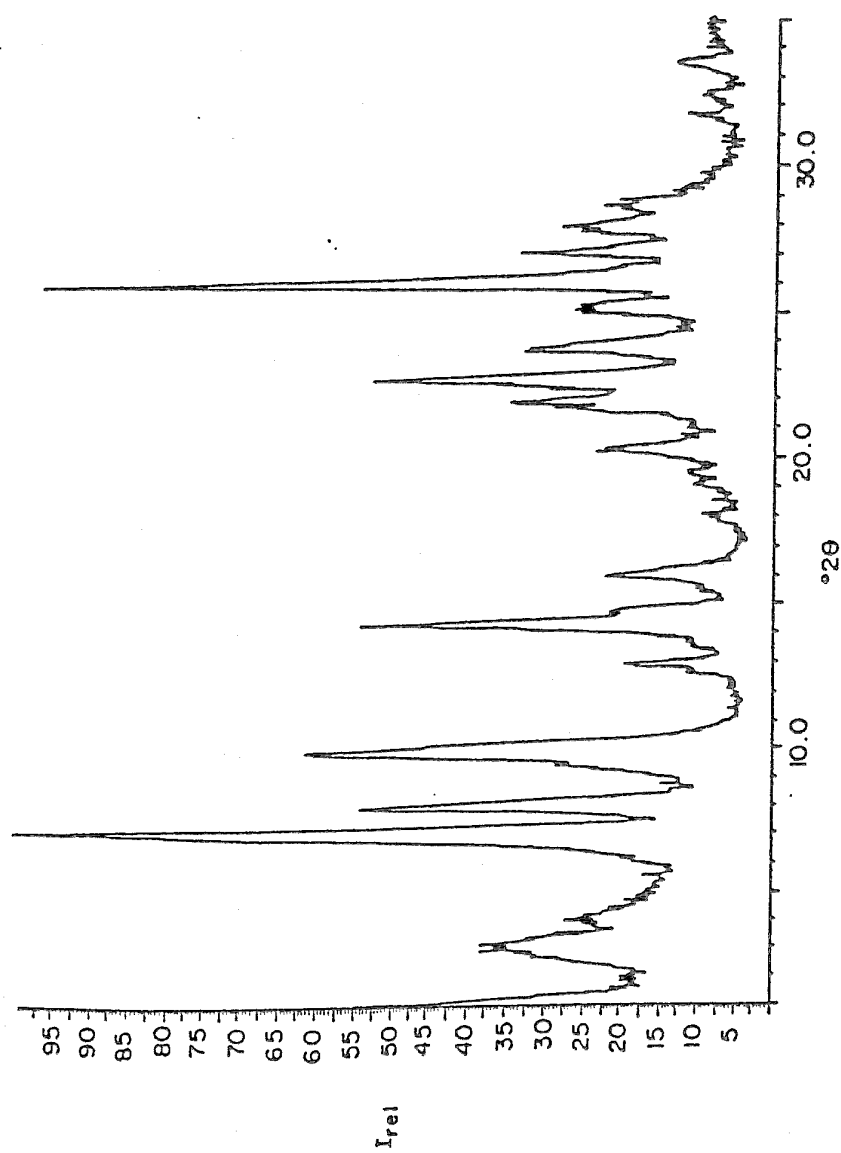
14. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkilezési körülményekként 10–350 °C hőmérsékletet, 100–2550 kPa nyomást, 0,5–100 tömeg/óra/térsésséget és az alkilezhető aromás vegyület és az alkilezőszer 0,5 : 1–10 : 1 mólarányát alkalmazzuk.

HU 206 489 B
Int.Cl.⁵: C07 C 2/12



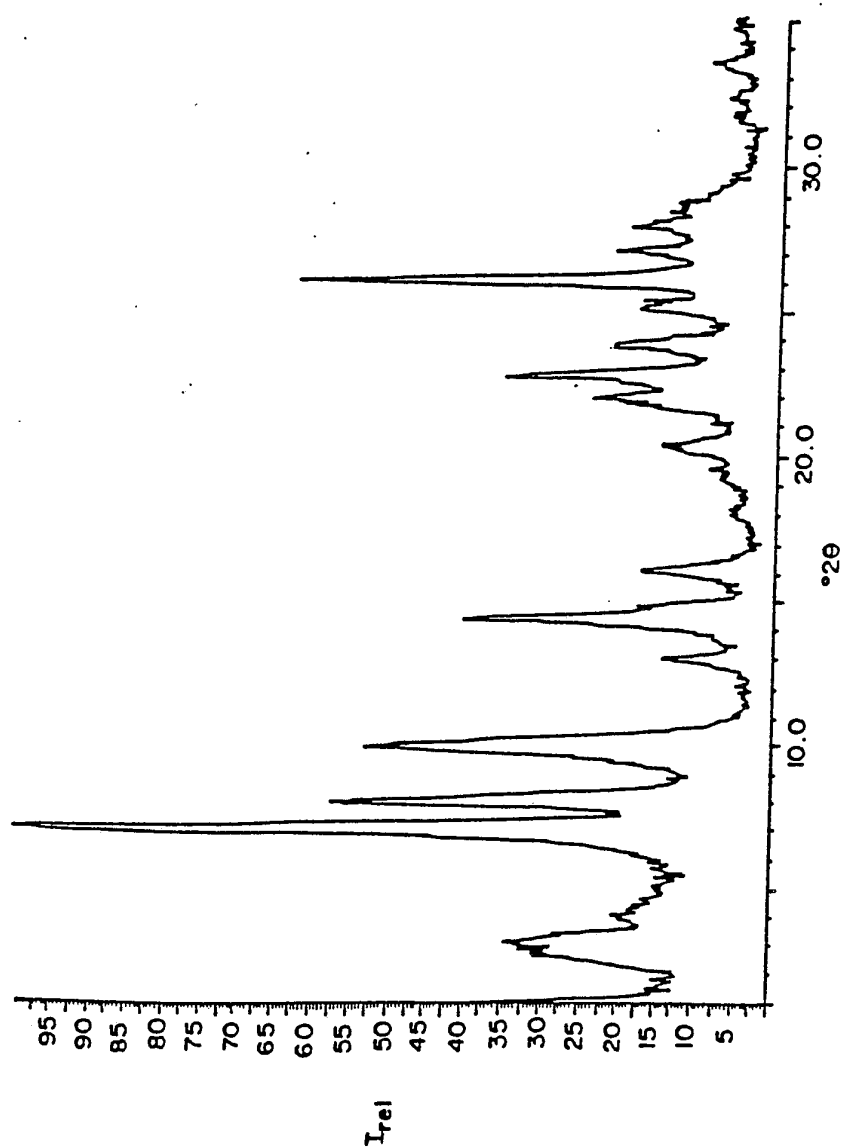
1. ábra

HU 206489 B
Int. Cl.⁵: C07C 2/12



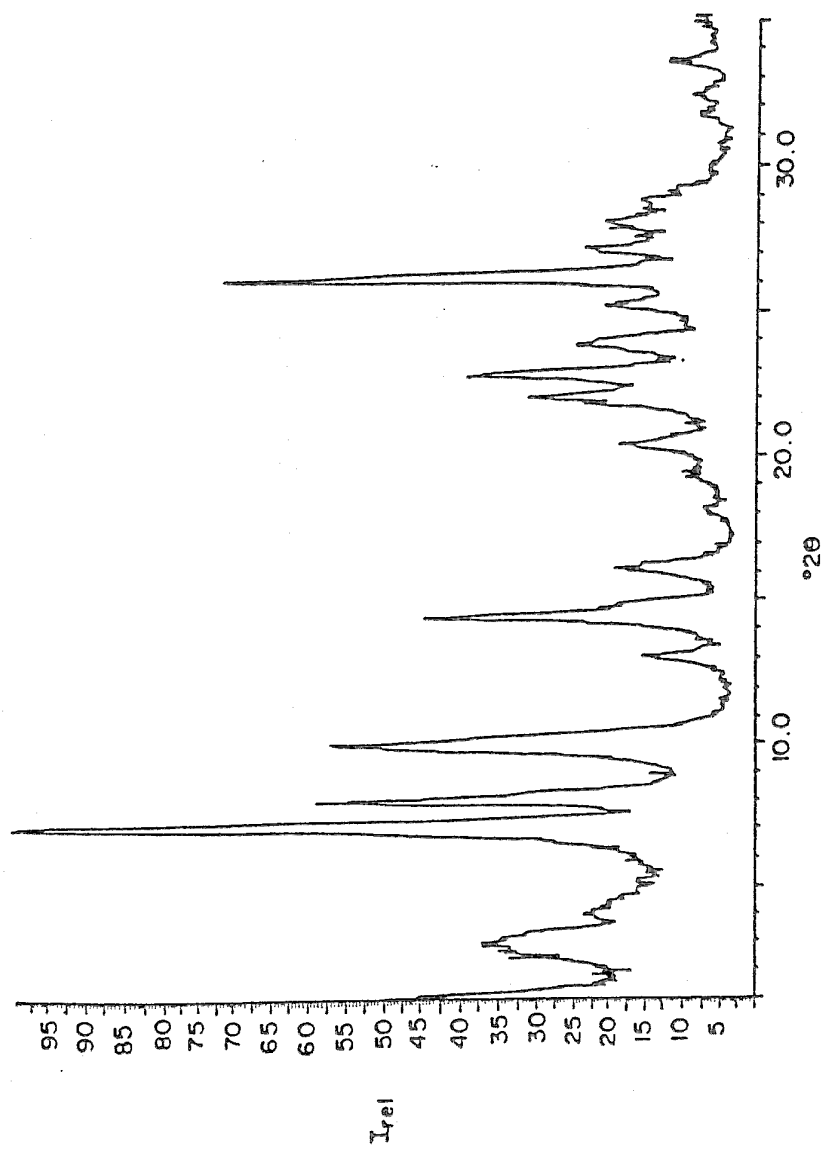
2. ábra

HU 206 489 B
Int.Cl.⁵: C07 C 2/12

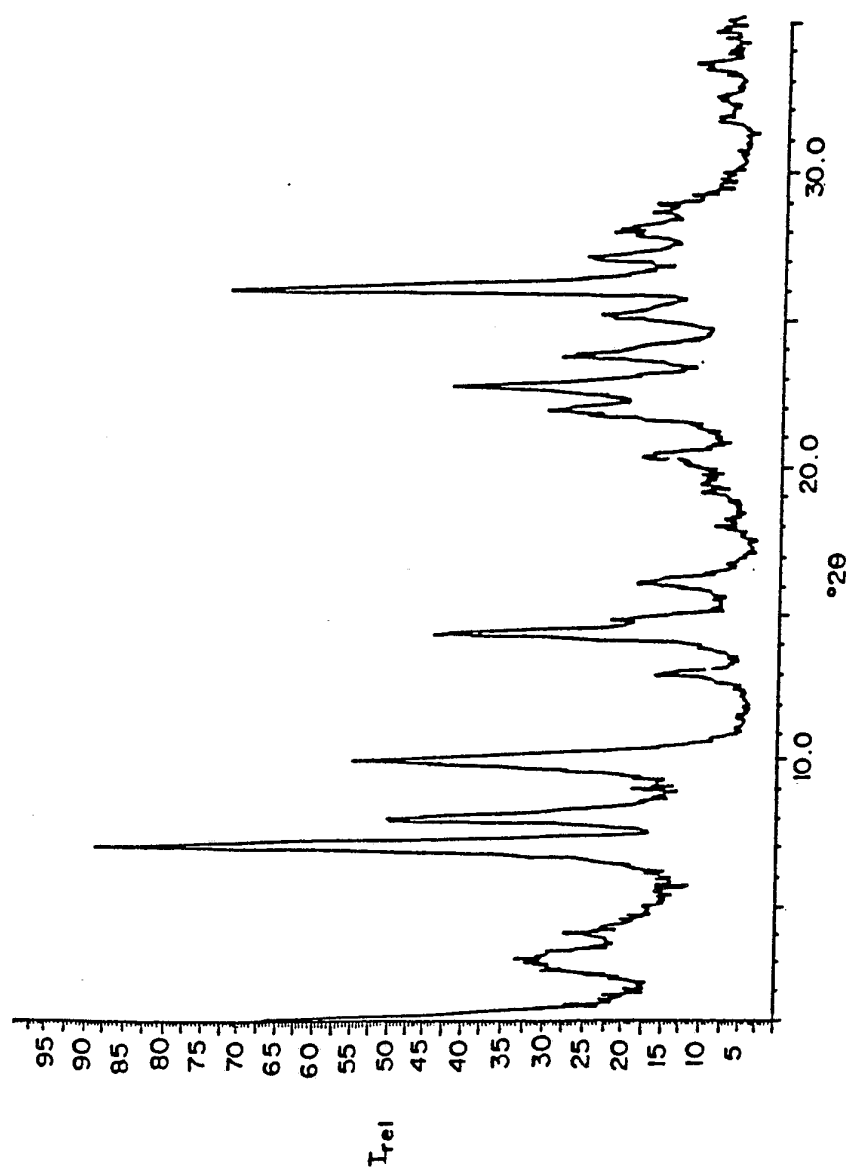


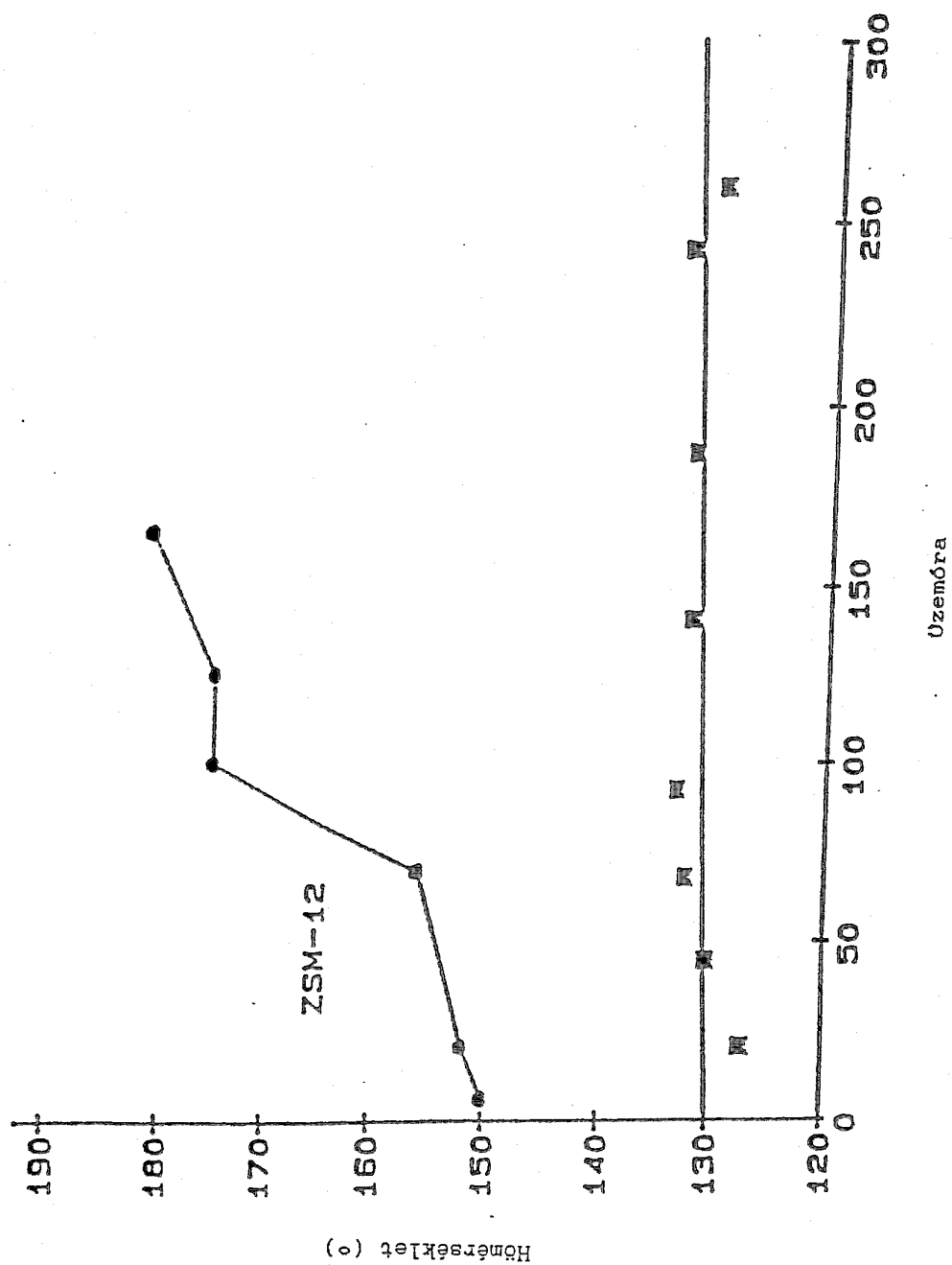
3. ábra

HU 206489 B
Int. Cl.⁵: C 07 C 2/12



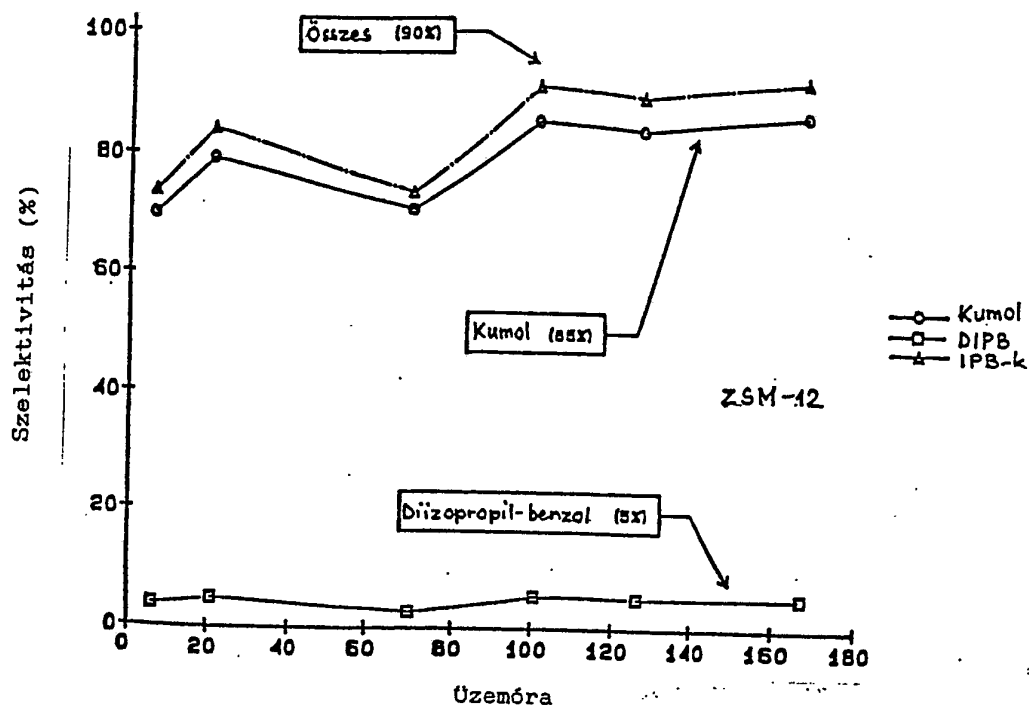
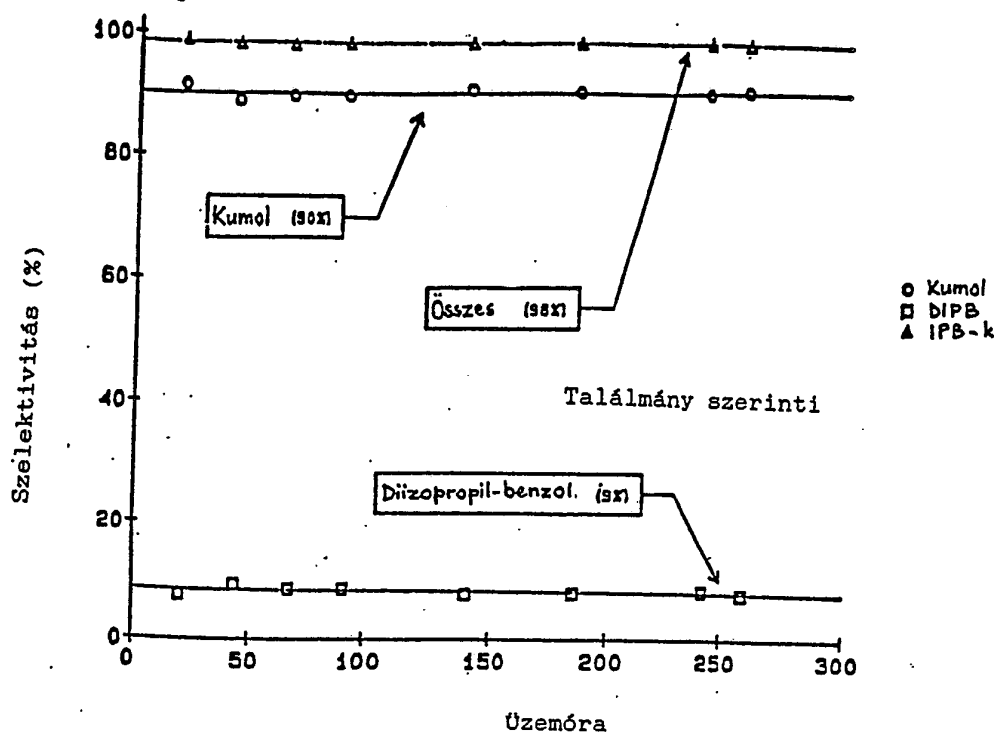
HU 206489 B
Int. Cl.⁵: C07C2/12



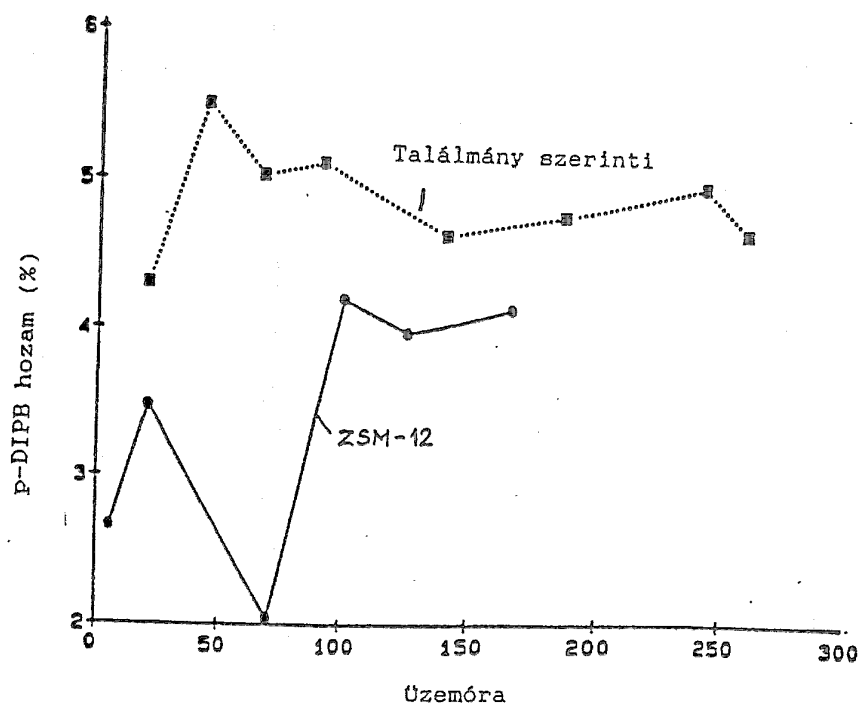


6. ábra

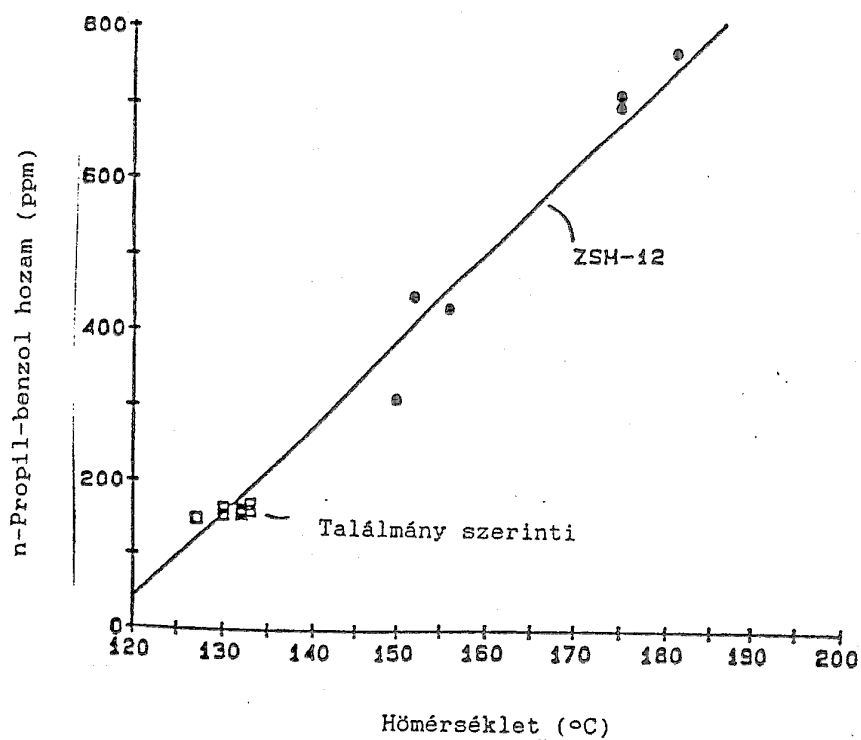
7. ábra



8. ábra



9. ábra



10. ábra