



F10000913908

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT 91390

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 87 08 1984

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07B 37/04, B 01J 29/18, C 07C 2/66

(21) Patentihakemus - Patentansökning	885405
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.11.88
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	22.11.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.05.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.03.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.11.87 US 123741 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Mich. 48640, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lee, Guo-shuh John, 10 Burrell Court, Midland, Mich. 48640, USA, (US)
2. Locke, Stephen C., 207 S.Kinney, Mt. Pleasant, Mich. 48858, USA, (US)
3. Maj, Joseph J., 215 Price Road, Midland, Mich. 48640, USA, (US)
4. Garces, Juan M., 5217 Cortland, Midland, Mich. 48640, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä aromaattisten yhdisteiden alkyloimiseksi alkylaateiksi, jotka ovat rikastuneet para-isomeerien tai lineaaristen isomeerien suhteen, ja katalyyttikoostumus
Förfarande för alkylering av aromatiska föreningar till alkylat vilka är anrikade i förhållande till para-isomerer eller linjära isomerer, och katalysatorkomposition

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 29333 (C 07C 37/16), US A 3849340 (B 01J 11/40),
Patent Abstracts of Japan, tiivistelmät julkaisuista JP 58-159427, julk. 21.9.1983,
ja/och JP 56-133224, julk. 19.10.1981

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää aromaattisten yhdisteiden, kuten bentseenin tai bifenyylin alkyloimiseksi alkylointiaineella, kuten propyleenillä, happaman mordeniittizeoliittikatalyytin läsnäollessa sellaisissaolosuhteissa, joissa muodostuu substituutujen aromaattisten yhdisteiden seos, joka on rikastunut para-alkyloitujen isomeerien, kuten p-di-isopropylbentseenin tai p,p'-di(isopropyyli)bifenyylin suhteen. Uusi hapan mordeniittikatalyytti karakterisoidaan sen piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhteet, huokoisuuden ja symmetriaindeksin avulla. Aromaattisten yhdisteiden p,p'-disubstituoidut isomeerit ovat käyttökelpoisia monomeereina valmistettaessa termotropisia nestekidepolymeereja.

Uppfinningen avser ett förfarande för alkylering av aromatiska föreningar, såsom bensen eller bifenyl, med ett alkyleringsmedel, såsom propylen, i närvaro av en sur mordenitzeolit-katalysator under sådana förhållanden där bildas en blandning av substituerade aromatiska föreningar som anrikats med avseende på para-alkylerade isomerer, såsom p-diisopropylbensen eller p,p'-di(isopropyl)bifenyl. Den nya sura mordenitkatalysatorn karakteriseras av dess kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande, dess porositet och symmetriindex. De p,p'-disubstituerade isomererna av aromatiska föreningar är användbara som monomerer vid framställning av termotropiska vätskekristallpolymerer.

Menetelmä aromaattisten yhdisteiden alkyloimiseksi alky-laateiksi, jotka ovat rikastuneet para-isomeerien tai lineaaristen isomeerien suhteen, ja katalyyttikoostumus

- 5 Tämä keksintö koskee menetelmää aromaattisten yhdisteiden alkyloimiseksi alky-laateiksi, jotka ovat rikastuneet para-substituoitujen tai lineaaristen isomeerien suhteen, ja menetelmässä käytettävää katalyyttikoostumusta.
- 10 Aromaattisten hiillivetyjen para,para'-dialkylaattit (p,p'-dialkylaattit), kuten 4,4'-dialkyloitu bifenyyli tai 2,6'-dialkyloitu naftaleeni ovat arvokkaita välituotteita monomeerien valmistuksessa, joista syntetisoidaan termotrooppisia nestekidepolymeereja. Nestekidepolymeerit ovat
- 15 korkean molekyylipainon polymeereja, jotka luonnostaan ovat nestekidetilassa tai voivat muodostaa sellaisen. Nestekidetila on erittäin anisotrooppinen juokseva tila, jolla on eräitä kiinteän aineen ominaisuuksia ja eräitä tavanomaisen isotrooppisen nesteen ominaisuuksia. Tyypillinen nestekide esimerkiksi valuu kuten neste, samalla kun se säilyttää hyvin paljon kiinteän tilan molekyylijärjestystä. Termotrooppiset nestekiteet viittaavat niihin nestekiteisiin, jotkamuodostuvat lämpötilaa säätämällä. Yleisesti jotta molekyylillä olisi nestekiteen tila, sen on
- 20 oltava pitkänomainen ja kapea ja näiden molekyyliden välisen attraktiovoimien on oltava riittävän suuria, jotta järjestäytynyt, yhdensuuntainen järjestys säilyisi kiinteän aineen sulamisen jälkeen. Näin ollen tilaa vievät substituentit, jotka sijaitsevat missä tahansa muualla
- 25 kuin pitkänomaisen molekyylin päissä, tuhoavat tavallisesti nestekidetilan. Näin ollen p,p'-disubstituoiduilla aromaattisilla yhdisteillä on todennäköisesti nestekiteen ominaisuudet, kun taas meta- ja ortodisubstituoiduilla aromaattisilla yhdisteillä ei sitä ole. Termotrooppisille
- 30 nestekidemuoveille löytyy käyttöä ultralujien kuitujen ja
- 35

kalvojen muodostuksessa. Yleiskatsaus nestekiteisiin on löydettävissä teoksesta Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. painos, 14, John Wiley & Sons, New York, N.Y., sivut 395 - 427.

5 Eräs monomeerien ryhmä, josta termotrooppisia nestekidepolymeereja syntetisoidaan, ovat p,p'-dihydroksipolynukleaariset aromaattit. Esimerkiksi fenoli dialkyloidaan orto-asemista isobutyleenilla ja tuloksena oleva dialkyloitu fenoli liitetään pareittain yhteen para-asemasta
10 3,3',5,5'-tetra(t-butyyl)-4,4'-dihydroksifenyylin muodostamiseksi (ks. US-patentti 4 108 908). Tämä substituoitu bifenyylidi-alkyloidaan, jolloin saadaan p,p'-dihydroksibifenyylidi, joka reagoi aromaattisten dihappon ja hydroksihappon kanssa muodostaen nestekidepolymeereja. Aromaattisia dihappon valmistetaan myös monivaiheisessa prosessissa. Esimerkiksi p-klooritolueeni yhdistetään pareittain 4,4'-dimetyylibifenyylidin muodostamiseksi, joka senjälkeen hapetetaan 4,4'-bifenyylidikarboksyyliahapoksi (ks. US-patentti 4 263 466).

20 Kuten edellä olevissa esimerkeissä on kuvattu, dihydroksipolynukleaaristen aromaattien ja dihappon synteesit vaativat huomattavia ponnisteluja. Vaihtoehtoinen reitti, joka perustuu polynukleaaristen aromaattien suoraan alkylointiin, vaatisi harvempia lähtöaineita ja harvempia vaiheita. Esimerkiksi jos bifenyylidi voitaisiin dialkyloida propeenilla selektiivisesti p,p'-(di-isopropyyl)-bifenyyliksi, viimeksi mainittu voitaisiin konvertoida suoraan p,p'-dihydroksibifenyyliksi tai p,p'-bifenyylidikarboksyyliahapoksi. Näin ollen polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden selektiivinen alkylointi yksinkertaistaisi huomattavasti dihydroksypolynukleaaristen aromaattien, dihappon ja hydroksihappon synteesiä, jotka aineet ovat nestekidepolymeerien rakennelohkoja.

35 On tunnettua, että aromaattisia hiilivetyjä voidaan alkyloida happokäsitellyn zeoliitin läsnäollessa. US-pa-

tentissa 4 140 253 (1964) ja US-patentissa 3 367 884 (1968) kuvataan yleisesti happokäsittelyn mordeniitin käyttö aromaattisten yhdisteiden alkylointiin. Tällaiset alkyloinnit eivät kuitenkaan ole yleensä selektiivisiä substituointien sijainnin ja lukumäärän suhteen.

5 Tarkemmin sanoen osassa alan aikaisempaa kirjallisuutta kuvataan happokäsitellyjen zeoliittien käyttöä polysyklisen aromaattisten yhdisteiden alkyloinnissa. Esimerkiksi US-patentissa 3 251 897 kuvataan naftaleenin alkylointia happokäsitellyillä zeoliiteilla X ja Y sekä mordeniitilla. Kuitenkin naftaleenin konversion osoitetaan olevan pieni ja selektiivisyys di- ja tri-isopropyyli-naftaleeneiksi on alhainen ja muuten määrittelemätön. JP-patentissa 56-156 222 (1981) kuvataan bifenyylin alkylointia käyttäen piidioksidialumiinioksidikatalyyttejä monoalky-
10 laatin saamiseksi para/metasuhteessa 3/2. US-patentissa 4 480 142 (1984) selostetaan bifenyylin alkylointia happokäsittelyn montmorillonitiittisaven läsnäollessa, jolloin päätuotteena saadaan 2-alkyylibifenyylejä.

20 Osassa alan aikaisempaa kirjallisuutta kuvataan happokäsitellyjen zeoliittien käyttöä dialkylaattien valmistukseen, joilla on suuri paraisomeerisisältö. Esimerkiksi JP-patenteissa 56-133 244 (1981) ja 58-159 427 (1983) kuvataan happouutetun mordeniitin käyttöä bentseenin tai monoalkyylibentseenien kaasufaasi-alkylointiin p-dialkyylibentseeneiksi. US-patentissa 4 283 573 (1981) selostetaan fenolien alkylointia käyttäen H-mordeniitteja p-alkyylifenolien valmistamiseksi sijoittaen fenoliryhmä alkyyliketjun 2-asemaan. US-patentissa 4 361 713 (1982)
25 kuvataan useiden ZSM-zeoliittikatalyyttien käsittelyä halogeenia sisältävällä molekyylillä, kuten HCl:lla tai CCl₄:lla ja kalsinointia 300 - 600 °C:n lämpötilassa näiden katalyyttien paraselektiivisten ominaisuuksien parantamiseksi bentseeniyhdisteiden alkyloinnissa. Tolueenin
30 yhteydessä kuvattuna konversion kerrotaan olevan alhainen,

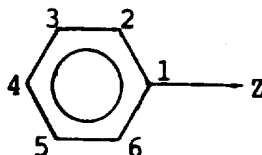
kun taas selektiivisyyden p-ksyleeniksi kerrotaan olevan korkea.

Aivan viime aikoina EP-patenttihakemuksessa 0-202 752 (1986) on kuvattu monorenkaiden aromaattisten hiilivetyjen alkylointia alkyloiduiksi johdannaisiksi, joissa on runsaasti β - ja β,β' -isomeereja. Prosessissa saatetaan monirenkainen aromaattinen hiilivety kosketukseen muun alkylointiaineen kuin alkoholin, kuten alkyylisäilytysaineen kanssa keski- tai suurihuokoisen, happokäsittelyn zeoliitin läsnäollessa.

Huolimatta alan aikaisemman kirjallisuuden lukuisista ohjeista on olemassa vain harvoja tuloksia aromaattisten yhdisteiden, erikoisesti polysyklisten aromaattisten yhdisteiden alkyloinnista zeoliittikatalyyteillä. Tällaiset alkyloinnit pyrkivät antamaan aromaattisen yhdisteen alhaisen konversion ja haluttujen p,p'-dialkyylaattien tai lineaaristen alkyylaattien pienen saannon. Muodostuu joukko vähäarvoisia sivutuotteita, mikä tekee tuotteiden erottamisen ja eristämisen vaikeaksi ellei käytännössä mahdottomaksi.

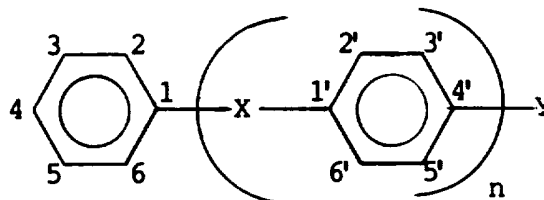
Olisi erittäin toivottavaa löytää menetelmä aromaattisten yhdisteiden alkyloimiseksi, jotka antaisivat sellaisten disubstituoitujen aromaattisten yhdisteiden suuret saannot, jotka ovat rikastuneet para-alkyloitujen isomeerien suhteen. Tällaiselle prosessille löytyisi näin ollen laajaa käyttöä monomeerien synteesissä termotrooppisten nestekidepolymeerien valmistamiseksi.

Keksinnön kohteena on menetelmä aromaattisen yhdisteen alkyloimiseksi substituoitujen aromaattisten yhdisteiden seokseksi, joka on rikastunut para-isomeerien tai lineaaristen isomeerien suhteen. Menetelmälle on tunnusomaista, että aromaattinen yhdiste, jolla on (1) kaava:



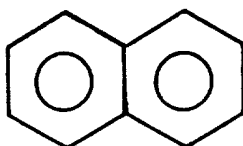
jossa Z on vety tai C_{1-10} -alkyyli; tai (2) kaava:

5



10

jossa n on luku 1 - 3, Y on vety tai hydroksyyli, ja X puuttuu tai se on $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ tai $-CH(CH_3)-$; tai (3) kaava:



15

saatetaan kosketukseen alkylointiaineen kanssa, joka on mono-olefiini valittuna propyleenistä, n-buteenistä, 1-hekseenistä, syklohekseenistä ja 1-okteenista, tai diolefiini tai alkoholi,

20

lämpötilassa 100 - 400 °C ja paineessa noin 170 - 3549 kPa, jolloin aromaattinen yhdiste on nestemäisessä tilassa ja alkylointiaine on liuotettu nestemäiseen tilaan,

25

katalyytin läsnäollessa, jolloin muodostuu mainittu substituoitujen aromaattisten yhdisteiden seos vähintään 40 mooli-%:n saannolla,

30

jolloin katalyytti käsittää happaman mordeniitti-zeoliitin, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka kiderakenteen symmetriaindeksi röntgendiffraktiolla määritettynä on 1,0 - 2,0 ja jonka huokoisuus on sellainen, että kokonaishuokostilavuus on 0,18 - 0,45 cm^3/g ja meso- ja makrohuokosten kokonaistilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on 0,25 - 0,75,

ja katalyytti on valmistettu

35

(A) kalsinoimalla ilmassa hapanta mordeniittia, jonka symmetriaindeksi on 0,50 - 1,0 ja jonka piidioksi-

di/alumiinioksidi-moolisuhde on vähemmän kuin 40:1, tai kuumentamalla hapanta mordeniittia inertissä atmosfäärissä lämpötilassa 250 - 950 °C, ja

5 (B) saattamalla kalsinoitu tai kuumennettu hapanta mordeniitti kosketukseen vahvan hapon kanssa happaman mordeniitin muodostamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka symmetriaindeksi on 1,0 - 2,0, ja

10 (C) mahdollisesti toistamalla vaiheet (A) ja (B). Yllättäen tämän prosessin olosuhteissa aromaattisen yhdisteen konversio on suurempi kuin tähän saakka tunnetut konversiot. Sitäpaitsi tämän prosessin olosuhteissa selektiivisyys vastaaviksi para-alkyloiduiksi isomeereiksi on suurempi kuin tähän saakka on tunnettu. Tästä joh-
15 tuen para-alkyloitujen aromaattisten tuotteiden saanto on merkittävästi suurempi kuin sellaisten tuotteiden saanto, jotka on saatu alalla aikaisemmin selostetuilla alkyloinneilla.

20 Tämän keksinnön prosessilla valmistetut para-alkyloidut aromaattiset yhdisteet ovat hyödyllisiä välituotteita monomeerien valmistuksessa termotrooppisia nesteki-depolymeereja varten.

Keksinnön kohteena on myös uusi katalyyttikoostumus, jolle on tunnusomaista, että se käsittää hapanta mordeniittizeoliittia, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1, symmetriaindeksi vähintään 1,0 ja huokoisuus sellainen, että kokonaishuokostilavuus on 0,18 - 0,45 cm³/g ja meso- ja makrohuokosten kokonaistilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on 0,25 - 0,75,

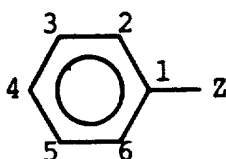
30 jolloin katalyytti on valmistettu

(A) kalsinoimalla ilmassa hapanta mordeniittia, jonka symmetriaindeksi on 0,50 - 1,0 ja jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähemmän kuin 40:1, tai kuumentamalla hapanta mordeniittia inertissä atmosfäärissä
35 lämpötilassa 250 - 950°, ja

(B) saattamalla kalsinoitu tai kuumennettu hapan mordeniitti kosketuksen vahvan hapon kanssa happaman mordeniitin muodostamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka symmetriaindeksi on vähintään 1,0, ja

(C) mahdollisesti toistamalla vaiheet (A) ja (B).

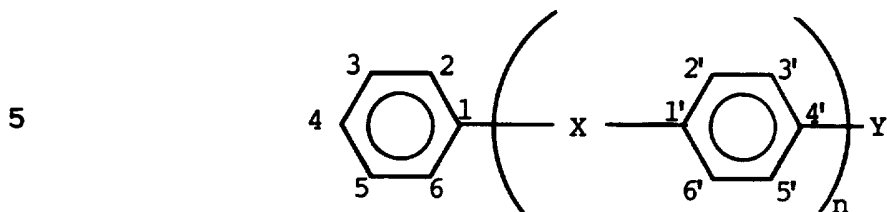
Aromaattinen yhdiste, jota käytetään tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, voi olla monosyklinen tai polysyklinen. Tällaisiin sopiviin yhdisteisiin kuuluvat bentseeni; lineaariset ja haaroittuneet alkyylibentseenit, kuten tolueeni, etyylibentseeni, n-propyylibentseeni, kumeeni, butyylibentseenit, mukaan lukien t-butyylibentseeni ja fenyyliisokloheksaani. Monosyklinen aromaattinen yhdiste on edullisesti substituomaton tai substituoitu korkeintaan yhdellä substituentilla. Monosyklinen aromaattinen yhdiste on seuraavan kaavan mukainen:



jossa Z on vety tai alkyyliryhmä, jossa on 1 - 10 hiiliatomia. Edullisemmin monosyklinen aromaattinen yhdiste bentseeni, kumeeni tai t-butyylibentseeni. Edullisimmin monosyklinen aromaattinen yhdiste on bentseeni tai kumeeni.

Keksinnön mukaisesti käytettävässä polysyklisessä aromaattisessa yhdisteessä aromaattiset renkaat voivat olla yhteensulautuneita, kuten naftaleenissa, tai yhteensulautumattomia rengaskokoonpanoja, kuten bifenyylissä. Tämän keksinnön yhteensulautuneiden ja yhteensulautumattomien polysyklisten yhdisteiden nimistö ja numerointi noudattavat standardikäytäntöä, joka on löydettävissä teoksesta Nomenclature of Organic Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London, 1969, sivut 20 - 31 ja 42 - 46. Jos polysyklinen aromaat-

tinen yhdiste on yhteensulautumaton, sitä edustaa kaava:



jossa n on positiivinen luku 1 - 3; Y on vetyatomi tai
 10 hydroksyyli, ja X voi puuttua tai olla läsnä. Jos se puut-
 tuu, fenyyliareenit ovat sitoutuneet 1,1'-asemista toi-
 siinsa. Jos X on läsnä, se voi olla O , CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$
 tai $CHCH_3$. Esimerkkejä sopivista polysyklisistä aromaatti-
 sista yhdisteistä, joita voidaan käyttää tässä keksinnös-
 15 sä, ovat bifenyyli, difenyylietteri, 4-hydroksi-1,1'-bi-
 fenyyli, 4-fenoksi-1,1'-bifenyyli, terfenyyli, tetrafenyy-
 li, difenyyliimetaani, 1,2-difenyyliimetaani, 1,3-difenyyli-
 propaani, metyylibifenyyli, etyylibifenyyli, 3- tai 4-
 isopropyylibifenyyli, naftaleeni, metyyli-naftaleeni,
 20 etyyli-naftaleeni, β -isopropyyli-naftaleeni yms. Polysyk-
 linen aromaattinen yhdiste on edullisesti C_{10-24} -yhdiste.
 Edullisemmin polysyklinen aromaattinen yhdiste on substi-
 tuoimaton, yhteensulautunut tai yhteensulautumaton C_{10-24} -
 yhdiste. Edullisemmin polysyklinen aromaattinen hiilivety
 25 on bifenyyli, difenyylietteri tai naftaleeni.

Aromaattista yhdistettä voidaan käyttää puhtaana
 nestemäisessä tilassa tai liuotettuna sopivaan liuotti-
 meen. Edullisesti aromaattista yhdistettä käytetään puh-
 taassa nestemäisessä tilassa. Jos käytetään liuotinta,
 30 mitä tahansa inerttiä liuotinta, joka tekee aromaattisen
 yhdisteen liukoiseksi eikä estä alkylointireaktiota, voi-
 daan käyttää. Edullinen liuotin on 1,3,5-isopropyylibent-
 seeni tai dekalini.

Alkylointiaine, joka soveltuu edellä identifioitu-
 35 jen aromaattisten yhdisteiden alkylointiin, voidaan valita

joukosta materiaaleja, joihin kuuluvat mono-olefiinit, diolefiinit ja alkoholit. Esimerkkejä mono-olefiineista, joita voidaan käyttää prosessissa, ovat propeenit, n-buteeni, 1-hekseeni, syklohekseni ja 1-okteeni. 1,3-butadieeni on esimerkki sopivasta diolefiinista. Alkoholit, kuten metanoli, etanoli, isopropyylialkoholi, isobutyylialkoholi, pentyylialkoholi, heksanoli ja isoheksanoli ovat myös sopivia käytettäväksi tässä prosessissa. Edullinen alkylointiaine on mono-olefiini, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat propeenit, n-buteeni, 1-hekseeni, syklohekseni, ja 1-okteeni. Kaikkein edullisimmin alkylointiaine on propeenit tai n-buteeni.

Keksinnön mukaisesti käytetty katalyytti on happomodifioitu zeoliitti, jossa on toisiinsa liittyneet 12-renkaiset ja 8-renkaiset kanavat. Zeoliiteilla on ristikkorakenteet, jotka ovat muodollisesti rakentuneet silikaatti- ja aluminaattitetraedreista, joilla on yhteiset pystyviivat. Tetraedrit voivat olla liittyneet yhteen muodostaen huokosia tai kanavia. Huokosten koon määrää renkaissa olevien tetraedrien lukumäärä. 12-renkaiset zeoliitit sisältävät renkaita, jotka ovat muodostuneet kahdestoista tetraedristä. 8-renkaiset zeoliitit sisältävät renkaita, jotka ovat muodostuneet kahdeksasta tetraedristä. Tämän keksinnön mukaisesti käytettävät zeoliitit sisältävät toisiinsa liittyneitä 12-renkaisia ja 8-renkaisia kanavia. Mordeniittityyppisiä zeoliitteja, kuten ECR-1, on kuvattu US-patentissa no. 4 657 748, julkaistu 14.4.1987. Keksinnön mukaisesti käytetään katalyyttinä on edullisesti hapanta mordeniittizeoliittia.

Mordeniitti on alumiinisilikaatti, jonka tyypilliselle yksikkökennolle on merkitty kaava $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}]$. Mordeniitti on piipitoinen luonnon zeoliitti, jonka pii/alumiinimoolisuhde (Si/Al) on n. 5/1. 12-renkaisten huokosten mitat ovat n. 6,7 x 7,0 Å (0,67 - 0,7 nm); 8-renkaisten huokosten mitat ovat n.

2,9 x 5,7 Å (0,29 - 0,57 nm). Mordeniittizeoliitin rakennetta ja ominaisuuksia on kuvattu teoksessa Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck (John Wiley & Sons, 1974) sivuilla 122 - 124 ja 162 - 163.

5 Tämän keksinnön mukaisesti käytetty katalyytti valmistetaan mordeniittizeoliitista, joka sisältää tyypillisesti alkali- ja maa-alkalimetallien kationeja tai vaihtoehtoisesti ammoniumioneja. Edullisesti katalyytti valmistetaan natriummordeniittizeoliitista; vielä edullisemmin
10 natriummordeniittizeoliitista, jonka symmetrisyysindeksi on alle n. 1,0. Symmetrisyysindeksi on dimensioton luku, joka on saatu natriummordeniitin röntgensädediffraktiokuvio-
15 viosta mitattuna hydratoidussa muodossa. Standarditekniikkaa käytetään röntgensädetulosten saamiseksi. Säteilynä on kuparin $K\alpha_1$ -viiva ja käytetään Philips Electronics spektrometria. Mordeniittizeoliiteilla on röntgensädediffraktiokuvio,
20 jonka diffraktiopiikkien d-välit vastaavat kiteisten mordeniittien arvoja, jotka J.D. Sherman ja J.M. Bennett ovat ilmoittaneet artikkelissa "Framework Structures Related to the Zeolite Mordenite", Molecular Sieves, toimittaneet J.W. Meier ja J.B. Uytterhoeven, Advances in Chemistry Series, 121, 1973, sivut 52 - 65. Symmetrisyysindeksi määritellään (111) (13,45, 20)- ja (241) (23,17, 20)-
25 heijastumien piikinkorkeuksien summaksi jaettuna (350) (26, 25, 20)-heijastuman piikinkorkeudella. Natriummordeniitin symmetrisyysindeksi vaihtelee edullisesti välillä 0,50 - 1,0. Edullisemmin natriummordeniitin symmetrisyysindeksi vaihtelee välillä 0,60 - 1,0.

Neljän järjestyneen kiderakenteen on ehdotettu kuvaavan röntgensädediffraktiotuloksia, jotka ovat käytettävissä luonnon ja synteettisille mordeniittizeoliiteille. (J.D. Sherman ja J.M. Bennett, op. cit., sivu 53). Näiden neljän rakenteen symmetriat ovat Cmcn, Cmmm, Imcm ja Immm, jotka termit N.f.M. Henry ja K. Lonsdale ovat
35 määritelleet teoksessa International Tables for X-ray

Crystallography, 3. painos, osa 1, Kynoch Press (1969). Röntgensädediffraktiotulokset osoittavat, että mordeniitit ovat joko Cmmm-, Imcm- tai Immm-rakenteiden fysikaalisia seoksia tai yhteenkasvaneita Cmcm-rakenteen kanssa. Täten mordeniitteja voidaan yleisesti kuvata siten, että niiden kiderakenne käsittää Cmcm-symmetriamatriisin, johon on dispergoitunut Cmmm-, Imcm- tai Immm-symmetria-alueita tai niiden seoksia. Symmetrisyyssindeksi on verrannollinen mordeniittinäytteessä olevien kiteiden symmetrioihin. Symmetrisyyssindeksi välillä 0,60 - 1,0 saa aikaan natriummordeniitin optimi lähtöaineeksi tämän keksinnön prosessiin.

Alkuperäisen natriummordeniitin kidekoko voi olla mikä tahansa koko, joka tuottaa katalyytin, joka on selektiivinen para-isomeerien osalta rikastuneiden alkyloitujen aromaattisten yhdisteiden suhteen. Tyypillisesti kidekoko voi olla välillä 50 - 500 nm, edullisesti välillä 50 - 200 nm ja edullisemmin välillä 80 - 150 nm. Yleensä kristalliitit muodostavat kasautumia, joita voidaan käyttää sellaisenaan tai sitoa suurempiin hiukkasiin tämän keksinnön prosessia varten. Esimerkiksi täytekerrosreaktoria varten voidaan valmistaa puriste puristamalla kasautumat sopivan kokoisiksi sideaineettomiksi kappaleiksi. Vaihtoehtoisesti puriste voidaan valmistaa käyttämällä alaan perehtyneiden hyvin tuntemia sideaineita. Edullinen hiukkaskoko vaihtelee välillä n. 1 - 20 μm .

Edellä kuvattua alkuperäistä natriummordeniitti-zeoliittia tai sitä vastaavaa käsitellään tämän keksinnön katalyytin saamiseksi alkylointiprosessissa käyttöä varten. Käsittelyyn kuuluu mordeniitin saattaminen kosketukseen hapon kanssa. Edullisesti käsittelyyn kuuluu mordeniitin saattaminen kosketukseen hapon kanssa, happokäsittelyn mordeniitin kalsinointi ja edelleen kalsinoidun mordeniitin saattaminen kosketukseen vahvan hapon kanssa.

Happokäsittely alussa toimii poistaen suurimman osan natriumioneista tai niitä vastaavista, alkuperäises-

tä mordeniitista. Käsittely voi myös poistaa osan alumiini-ioneista. Epäorgaaniset hapot ja orgaaniset hapot ovat sopivia yhdisteitä, joista saadaan vetyionit happokäsittelyyn. Esimerkkejä tällaisista hapoista ovat kloorivetyhappo-, bromivetyhappo, rikkihappo, fosforihappo, typpihappo, etikkahappo, oksaalihappo yms. Epäorgaaniset hapot ovat edullinen vetyionien lähde; kloorivety-, typpi- ja fosforihappojen ollessa edullisempia ja kloorivetyhapon ollessa kaikkein edullisin. Yhtä hyväksyttävään alkukäsittelyyn kuuluu ioninvaihto ammoniumsuoloilla, kuten ammoniumkloridilla. Tällä menetelmällä poistetaan natriumionit tai niitä vastaavat, mutta alumiini-ioneja ei syrjäytetä. Kuumenttaessa ammoniumionivaihdettua mordeniittia ammoniakkia purkautuu ja mordeniitti konvertoituu happomuotoon.

15 Tyypillisesti alun happokäsittelyssä alkuperäinen natriummordeniitti lietetään hapon vesiliuokseen. Happoliuoksella voi olla mikä tahansa väkevyys edellyttäen, että saadulla katalyytillä on tämän keksinnön katalyytin ominaisuudet ja aktiivisuus, joita kuvataan jäljempänä.

20 Edullisesti hapon vesiliuoksen väkevyys on välillä 0,01-6 N ja edullisemmin 0,5-3,0 N. Käytetyt hapon vesiliuoksen määrät suhteessa kiinteään mordeniittiin voivat vaihdella. Tyypillisesti suhde on alle n. 15 cm³ happoliuosta grammaa kohti kiinteää mordeniittia. Edullisesti suhde on välillä 5 - 10 cm³ happoliuosta grammaa kohti kiinteää mordeniittia. Mordeniitin ja happoliuoksen välisen kosketuksen lämpötila ja kesto aika voivat myös vaihdella. Edullisesti mordeniitti saatetaan kosketukseen hapon kanssa lämpötilavälillä 10 - 100 °C. Yleensä kosketusaika happoliuoksen ja mordeniitin välillä voi vaihdella 5 minuutista useaan tuntiin. On tärkeää, että happoliuoksella on riittävästi aikaa päästä kosketukseen kaikkien mordeniittihiukkasten kanssa. Edullisesti kosketusaika on 5 - 60 minuuttia. Tämä kuvattu happouutto voidaan haluttaessa toistaa. Jälkeenpäin mordeniitti pestään vedellä kerran tai

useammin liukoisten aineiden huuhtelemiseksi pois mordeniitista. Vesipesu suoritetaan edullisesti ympäristön lämpötilassa. Valinnaaisesti vesipesun jälkeen mordeniitti kuivataan ilmassa lämpötilavälillä 20 - 150 °C.

5 Happokäsittelyn ja ilmakehävauksen jälkeen hapan mordeniittizeoliitti kalsinoidaan ilmassa tai kuumennetaan inertissä atmosfäärissä kuten työssä. Arvellaan, että lämpökäsittely siirtää osan alumiinista paikaltaan zeoliittiristikosta; tätä teoriaa ei kuitenkaan ole pidettävä
10 tämän keksinnön suojapiiriä rajoittavana. Tyypillisesti kalsinoinnin tai kuumennuksen lämpötila voi vaihdella välillä 250 - 950 °C, edullisesti välillä 300 - 800 °C, edullisemmin välillä 400 - 750 °C ja edullisimmin välillä 500 - 700 °C.

15 Sen jälkeen, kun edellä kuvattu happokäsittelty mordeniitti on kalsinoitu, mordeniitti saatetaan lisähappokäsittelyyn alumiinin poistamiseksi edelleen. Toisessa happokäsittelyssä saatetaan kalsinoitu mordeniitti kosketukseen vahvan hapon kanssa olosuhteissa, jotka ovat riittävät tämän keksinnön happaman mordeniittikatalyytin muodostamiseen. Tämän keksinnön tarkoituksiin "vahva" happo määritellään hapoksi, joka reagoi oleellisen täydellisesti liuottimen kanssa tuottaen liuottimen konjugoidun hapon. Esimerkiksi jos kaasumaista kloorivetyä liuotetaan veteen,
20 happo-emäsreaktio on täydellinen tuottaen konjugoitua happoa H_3O^+ ja Cl^- :a. Vahva happo on edullisesti epäorgaaninen happo. Vielä edullisemmin vahva happo on typpihappo, kloorivetyhappo tai rikkihappo. Kaikkien edullisimmin vahva happo on typpihappo. Vahvan hapon väkevyys vaihtelee
25 riippuen valitusta haposta. Yleisesti happoa käytetään minkä tahansa väkevyisessä vesiliuoksessa, joka saa aikaan alumiinin uuton kalsinoidusta happamasta mordeniitista jäljempänä kuvatulla tavalla. Esimerkiksi typpihapolla hapon väkevyys vesiliuoksessa on edullisesti välillä 2-15 N,
30 edullisemmin välillä 4-12 N ja kaikkein edullisimmin vä-

lillä 6-8 N. Hapon vesiliuosta ja kalsinoitua mordeniittia saatetaan kosketukseen missä tahansa suhteessa, joka saa aikaan tämän keksinnön katalyytin. Edullisesti hapon vesiliuoksen suhde mordeniittiin on välillä n. 3 - 10 cm³ happoliuosta grammaa kohti mordeniittia; edullisemmin suhde on n. 5 cm³ happoliuosta grammaa kohti mordeniittia. Kosketuksen lämpötila ja kesto aika voivat vaihdella riippuen valitusta haposta. Edullisesti mordeniitti saatetaan kosketukseen happoliuoksen kanssa lämpötilavälillä, joka vaihtelee ympäristön lämpötilasta, esim. 22 °C:sta 220 °C:seen, edullisemmin lämpötilassa, joka sallii hapon vesiliuoksen kiehumisen ilmakehän olosuhteissa. Edullisesti kosketuksen kesto aika on 1 - 6 tuntia, edullisemmin 1 - 3 tuntia ja kaikkein edullisimmin n. 2 tuntia. Kun kosketus vahvan hapon kanssa on saatu päätökseen, mordeniitti suodatetaan ja pestään toistuvasti vedellä, kunnes pesuliuokset ovat hapottomia. Edullisesti pestyä mordeniittia lämpökäsitellään ja saatetaan kosketukseen vahvan hapon kanssa useammin kuin kerran. Lopuksi pestyä hapanta mordeniittizeoliittia kuivataan useita tunteja lämpötilavälillä 100 - 150 °C fysikaalisesti adsorboituneen veden poistamiseksi. Kuivattu hapan mordeniitti aktivoidaan kuumentamalla n. 2 tuntia 300 - 700 °C:n lämpötilassa. Tämä aktivointi voi poistaa voimakkaammin sitoutuneen veden ja mahdolliset jäännösadsorbaatit.

Sen jälkeen, kun alkuperäistä natriummordeniittia on käsitelty hapolla, kalsinoitu ja käsitelty uudelleen vahvalla hapolla tämän keksinnön prosessin mukaisesti, saadaan hapan mordeniittikatalyytti, joka kykenee konvertoimaan aromaattisen yhdisteen suurella konversiolla substituoitujen aromaattisten yhdisteiden seokseksi, jotka yhdisteet ovat rikastuneet para- tai lineaaristen alkyloitujen isomeerien suhteen. Tällä katalyytillä on erikoisominaisuudet, joilla se voidaan tunnistaa, erityisesti piidioksidi/alumiinioksidimoolisuhde ja symmetrisyyssindeksi ja huokoisuus, jotka määritellään jäljempänä.

Happouuttojen seurauksena happaman mordeniittikatalyytin piidioksidi/alumiinioksidimoolisuhde ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) kohooa alkuperäisen natriummordeniitin suhteen yläpuolelle. Happokäsitellyn mordeniittikatalyytin piidioksidi/alumiinioksidimoolisuhde on vähintään n. 50:1, edullisesti edullisemmin vähintään n. 150:1 ja kaikkein edullisimmin 200:1 - 1000:1.

Happouuttojen ja kalsinoinnin lisätuloksena mordeniittikatalyytin symmetrisyyssindeksi kohooa alkuperäisen mordeniitin indeksin yläpuolelle. Symmetrisyyssindeksi on edellä määritelty. Koska symmetrisyyssindeksi on johdettu röntgensädetuloksista, indeksi on verrannollinen katalyytissä olevien Cmcm- ja Cmmm-symmetrisyyksien suhteeseen. Symmetrisyyssindeksin kasvu osoittaa Cmcm-komponentin rikastumista katalyytissä. Symmetrisyyssindeksi, joka on vähintään n. 1,0 johtaa katalyytteihin, jotka kykenevät saavuttamaan para- tai lineaaristen alkyloitujen polysyklisen aromaattisten yhdisteiden suuria saantoja. Edullinen symmetrisyyssindeksi vaihtelee välillä 1,0 - 2,0 ja edullisemmin 1,5 - 2,0.

Happaman mordeniittikatalyytin kolmas ominaisuus, jolla se tunnistetaan, on huokoisuus. Kaikissa zeoliiteissa on huokosia, jotka muodostuvat luonnollisena seurauksena zeoliitin kiteiden kasvusta. Uusia huokosia tai olemassa olevien huokosten suurennoksia voi ilmestyä käsiteltäessä zeoliitteja esimerkiksi lämmöllä tai hapolla kuten tämän keksinnön prosessissa. Huokokset luokitellaan tyypillisesti mikrohuokosiin, mesohuokosiin ja makrohuokosiin. Tämän keksinnön tarkoituksiin mikrohuokosella määritellään olevan säde välillä 0,3 - 1 nm. Samoin mesohuokosella määritellään olevan säde välillä 1 - 10 nm, kun taas makrohuokosella määritellään olevan säde välillä 10 - 100 nm. Kalsinoinnin ja vahvalla hapolla käsittelyn jälkeen tämän keksinnön happamassa mordeniittikatalyytissä on mikro-, meso- ja makrohuokosia. Katalyytin huokoisuus voidaan erottaa kokonaishuokostilavuuden avulla, joka määri-

tellään mikro-, meso- ja makrohuokosten tilavuuksien summaksi grammaa kohti katalyyttiä. Tämän keksinnön katalyytillä on riittävä kokonaishuokostilavuus para-alkyloitujen isomeerien suuren saannon aikaansaamiseksi aromaattisen yhdisteen alkyloinnissa. Kokonaishuokostilavuus on edullisesti välillä $0,18 - 0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$. Huokoisuus voidaan edelleen erottaa meso- ja makrohuokosten suhteellisen jakautuman avulla, ilmoitettuna meso- ja makrohuokostilavuuden suhteena kokonaishuokostilavuuteen. Tämän keksinnön katalyytillä on riittävä yhdistetyn meso- ja makrohuokostilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen para-alkyloitujen isomeerien suuren saannon aikaansaamiseksi aromaattisen yhdisteen alkyloinnissa. Edullisesti yhdistetyn meso- ja makrohuokostilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on välillä $0,25 - 0,75$.

Edellä kuvattu huokoisuuden mittaaminen on johdettu mordeniittipulvereiden pinta-alan ja huokostilavuuden mittaustauksista, jotka on saatu millä tahansa sopivalla instrumentilla, kuten quantachrome Digisorb-6-yksiköllä käyttäen typpeä adsorboituvana aineena typen kiehumispisteessä 77 K . Kokonaishuokostilavuus (V_1) on johdettu adsorboituneen typen määrästä suhteellisessa paineessa, joka on lähellä ykköstä. On hyväksytty, että tämä tilavuus muodostuu huokosista, joiden säde on alle 100 nm . Huokokset, joiden säde on välillä $1 - 100 \text{ nm}$, tunnetaan kirjallisuudessa "siirtymähuokosina". Mikrohuokostilavuus (V_m) "siirtymähuokosten" läsnäollessa saadaan t-menetelmällä. Kokonaishuokostilavuuden ja mikrohuokostilavuuden välinen ero on siirtymähuokostilavuus ($V_t = V_1 - V_m$). Kumulatiivista huokosjaukautumaa siirtymähuokosalueella käytetään mesohuokosten ja makrohuokosten suhteellisten tilavuusosuuksien laskemiseen. Esimerkiksi mesohuokostilavuus lasketaan kertomalla siirtymähuokostilavuus kumulatiivisen huokostilavuuden jakeella välillä $1 - 10 \text{ nm}$ ($V_{10} = V_t f_{10}$). Makrohuokostilavuus saadaan sitten yksinkertaisesti vähentämällä mesohuokostilavuus siirtymätilavuudesta ($V_{>10} = V_t - V_{10}$). Tämä lä-

hestymistapa varmistaa, että yhtälö $V_T = V_n + V_{ne} + V_{na}$ to-
 teutuu. Tämän keksinnön mordeniittikatalyyteille saadut
 adsorptioisotermit ovat tyyppiä I, jota kuvataan Langmuir-
 yhtälön avulla. Langmuir-pinta-ala saadaan tällaisesta yh-
 5 tälöstä. Menetelmiä, joita käytetään pinta-alojen ja huo-
 kostilavuuksien saamiseen, on kuvannut S. Lowell teoksessa
 Introduction to Powder Surface Area (John Wiley & Sons
 1979) tai Quantachrome Corporation -yhtiön valmistaman
 Digisorb - 6-instrumentin mukana toimitetuissa käsikir-
 10 joissa.

Edellä määritelty hapan mordeniittikatalyytti ky-
 kenee adsorboimaan bifenyylimä kiteiden sisäiseen huokos-
 systeemiin ja päinvastoin desorboimaan bifenyylimä. Bife-
 nyylin adsorptio toteutetaan saattamalla hapan mordeniitti
 15 alttiiksi bifenyylimäryille 100 °C:ssa riittävän pitkäksi
 ajaksi lähes vakio painon saavuttamiseksi. Happaman morde-
 niitin adsorptiokapasiteetti bifenyylimä suhteen on n. 5
 paino-%. Edullisemmin kapasiteetti on n. 10 paino-%. Bi-
 fenyylin desorptiota voidaan seurata kokeellisesti termo-
 20 gravimetrisellä analyysillä, joka yhdistetty kaasufaasi-
 kromatografiaan ja massaspektrometriaan (TGA-GC-MS). Ha-
 vaitaan, että heikosti adsorboitunut bifenyylimä aikaansaa
 painohäviön alle n. 300 °C:n lämpötiloissa; kun taas vah-
 vasti adsorboitunut bifenyylimä aikaansaa painehäviön läm-
 25 pötiloissa 300 °C:sta jopa 1 000 °C:seen. Vahvasti adsor-
 boituneen bifenyylimä määrä arvioidaan näytteestä desorboi-
 tuneen bifenyylimä kokonaismäärästä. Tämän keksinnön täysin
 käsitellyllä mordeniittikatalyytillä on terävä painohäviö
 30 alle n. 300 °C:n lämpötiloissa ja vähäinen tai ei lainkaan
 painohäviötä välillä 300 - 1 000 °C. Sitä vastoin happovai-
 hetulla mordeniitillä on terävä painohäviö alle n. 300 °C:n
 lämpötiloissa ja toinen painohäviö, joka alkaa n.
 300 °C:ssa jatkuu 1 000 °C:seen. Arvellaan, että heikosti
 adsorboitunut bifenyylimä sijaitsee kohdissa, joista on suh-
 35 teellisen helppo ulospääsy; kun taas vahvasti adsorboitu-
 nut bifenyylimä sijaitsee kohdissa, joista on suhteellisen

vaikea päästä ulos. Näin ollen tämän keksinnön hapan mor-
deniittikatalyytti saa aikaan helpon luoksepääsyn ja pois-
pääsyn adsorboituneelle bifenyylille. Tällaista teoriaa ei
ole kuitenkaan pidettävä keksinnön suojapiiriä sitovana
5 tai rajoittavana.

Aromaattisen yhdisteen suhde katalyyttiin voi olla
mikä tahansa painosuhte, joka tuottaa alkylaatteja, jotka
ovat rikastuneet parasubstituoiduiksi isomeereiksi. Edul-
lisesti aromaattisen yhdisteen ja katalyytin välinen pai-
10 nosuhde on välillä 0:1 - 2000:1, edullisemmin välillä
10:1 - 500:1 ja kaikkein edullisimmin välillä 50:1 -
100:1. Edullisen alarajan 0,1:1 alapuolella para-substi-
tuoitujen tuotteiden saanto voi laskea. Edullisen ylärajan
2000:1 yläpuolella polysyklisen aromaattisen yhdisteen
15 konversio voi olla alhainen.

Aromaattisen yhdisteen suhde alkylointiaineeseen
voi vaihdella riippuen avointen para- tai β -asemien luku-
määrästä aromaattisessa yhdisteessä. Esimerkiksi jos alky-
loitavassa aromaattisessa yhdisteessä on vain yksi avoin
20 para-asema, alkylointiaineen suhde aromaattiseen yhdistee-
seen on 1:1. Jos aromaattisessa yhdisteessä on kaksi
avointa para-asemaa, suhde on 2:1. Alkylointiaine voidaan
syöttää reaktioon yhdellä kertaa, kuten nestemäisen alky-
lointireagenssin kyseessä ollen. Vaihtoehtoisesti alky-
25 lointiainetta voidaan syöttää reaktioon tarpeen mukaan,
kunnes haluttu konversioaste on saavutettu, kuten kaasu-
maisena alkylointiaineen tapauksessa, jota syötetään jat-
kuvasti reaktoriin.

Aromaattisen yhdisteen saattaminen kosketukseen
30 alkylointiaineen kanssa katalyytin läsnäollessa voi tapah-
tua minkä tyyppisessä reaktorissa tahansa. Panostyyppiset
ja jatkuvatoimiset reaktorit, kuten kiinteäkerroksiset,
lietekerroksiset, leijukerroksiset, katalyyttiset tislau-
tai vastavirtareaktorit ovat sopivia muotoja kosketuksel-
35 le. Reaktori on edullisesti varustettu välineellä, jolla
todetaan ja säädetään reaktion lämpötilaa, välineellä,

jolla todetaan ja mitataan reaktion painetta ja valinnaisesti välineellä reagenssien sekoittamiseksi. Aromaattinen yhdiste voi olla sulassa, nestemäisessä muodossa tai liuoksessa. Alkylointiaine voidaan syöttää nestemäisessä tai kaasumaisessa tilassa ja se voidaan lisätä yhdellä kertaa reaktion alussa tai syöttää jatkuvasti reaktion tarpeen mukaan. Katalyyttiä voidaan käyttää eri muodoissa, kuten kiinteässä kerroksessa, liikkuvassa kerroksessa, leijutetussa kerroksessa, suspendoituna nestemäiseen reaktioseokseen tai reaktiivisessa tislaukskolonnissa.

Reagenssien kosketukseen saattaminen katalyytin läsnäollessa voi tapahtua missä tahansa lämpötilassa tai paineessa, jotka tuottavat päätuotteina substituoituja aromaattisia yhdisteitä, jotka ovat rikastuneet para-alkyloiduiksi isomeereiksi. Lämpötila on edullisesti välillä 100 - 400 °C, edullisemmin 150 - 300 °C ja kaikkein edullisimmin 175 - 250 °C. Edullisen alarajan 100 °C alapuolella reaktio etenee hitaasti. Edullisen ylärajan 400 °C yläpuolella alkyyliryhmät voivat sekoittua keskenään häiriten selektiivisyyttä paraisomeereiksi. Edullisesti paine reaktorissa on välillä 170 - 3549 kPa, edullisemmin n. 308 - 2170 kPa ja kaikkein edullisimmin 584 - 1480 kPa. Edullisen alarajan 170 kPa alapuolella katalyytti alkaa menettää selektiivisyyttään paraisomeerien suhteen. Edullisen ylärajan 3579 kPa yläpuolella edullinen olefiinialkylointiaine polymeroituu voimakkaasti.

Aromaattinen yhdiste, alkylointiaine ja katalyytti saatetaan kosketukseen keskenään riittäväksi ajaksi yhdisteen konvertoimiseksi alkyloiduiksi tuotteiksi ja riittäväksi ajaksi para-alkyloitujen aromaattisten yhdisteiden halutun saannon aikaansaamiseksi. Yleisesti kosketusaika riippuu muista reaktio-olosuhteista, kuten lämpötilasta, paineesta ja reagenssi/katalyyttisuhteista. Esimerkiksi tyypillisessä sekoitetussa panosreaktorissa reaktioaika on edullisesti välillä 0,1 - 40 tuntia ja edullisemmin välillä 0,5 - 20 tuntia.

Tämän keksinnön tuotteisiin kuuluu sellaisten alkyloitujen aromaattisten yhdisteiden seos, jotka ovat rikastuneet para- tai lineaarisiksi alkyloiduiksi isomeereiksi. Para- tai lineaariset alkyloidut isomeerit ovat
 5 niitä, joissa alkyyliryhmät ovat kiinnittyneet molekyylin päihin tuottaen täten tuotteen, jolla on pienin kriittinen halkaisija. Esimerkiksi bifenyylin alkyloinnissa eräs tällainen rikastunut tuote on para,para'-dialkylaatti (4,4'-dialkylaatti). Samoin terfenyylin alkyloinnissa eräs
 10 tällainen rikastunut tuote on para',para"-dialkylaatti (4',4"-dialkylaatti). Naftaleenin, yhteensulautuneen rengassysteemin alkyloinnissa eräs tällainen rikastunut tuote on 2,6-dialkylaatti. Tällaiset tuotteet antavat alkyloidulle molekyyllille pienimmän kriittisen halkaisijan ja
 15 niistä käytetään myös nimitystä "lineaariset" alkyloidut tuotteet. Kaikki muut alkyloidut tuotteet tuottavat molekyyliä, joilla on suurempi kriittinen halkaisija.

Tämän keksinnön tarkoituksiin termi "konversio" viittaa sen aromaattisen yhdisteen mooliprosenttiin, joka
 20 reagoi muodostaen alkyloituja tuotteita. Tyypillisesti panosreaktiossa tämän keksinnön toteutuksessa saavutettu konversio on vähintään n. 50 mol-%, edullisemmin vähintään n. 80 mol-% ja kaikkein edullisimmin vähintään n. 95 mol-%.

Niinikään termi "selektiivisyys" viittaa sen reagoineen polysyklisen aromaattisen yhdisteen mooliprosenttiin, joka konvertoituu määrätyksi alkyloiduksi tuotteeksi. Esimerkiksi tämän keksinnön toteutuksessa bifenyyl
 25 konvertoidaan alkylaateiksi, jotka ovat rikastuneet p,p'-dialkylaatin, 4,4'-di(1-metyylietyyli)-1,1'-bifenyylin suhteen. Saadaan pienempiä määriä 3- ja 4-monoalkyloituja isomeereja ja 3,4'-dialkyloitua isomeeria. Saadaan vielä
 30 pienempiä määriä 2-monoalkyloitua isomeeria ja dialkylaatteja, joissa molemmat alkyyliryhmät ovat kiinnittyneet
 35 yhteen renkaaseen. Tyypillisesti selektiivisyys dialkyloiduiksi bifenyyleiksi yhteensä vaihtelee välillä 25 - 80

mol-%. Tyypillisesti tämän keksinnön toteutuksessa saavutettu selektiivisyys p,p'-dialkyloiduksi bifenyyliksi on vähintään n. 20 mol-%, edullisesti vähintään n. 40 mol-%, vielä edullisemmin vähintään n. 50 mol-% ja kaikkein edullisimmin vähintään n. 70 mol-%. Tyypillisesti tämän keksinnön toteutuksessa saavutettu selektiivisyys para- tai lineaariseksi alkylaateiksi on vähintään n. 20 mol-%, edullisesti vähintään n. 40 mol-%, edullisemmin n. 50 mol-% ja kaikkien edullisimmin n. 70 mol-%.

10 Selektiivisyys p,p'-dialkylaattien suhteen voidaan myös ilmaista tulona $100 \times p,p'/\Sigma Di \times \Sigma Di/TA$. Ensimmäinen tekijä on suhde p,p'/ ΣDi , jossa p,p' edustaa p,p'-dialkyloidun isomeerin mooleja ja ΣDi edustaa dialkyloitujen isomeerien moolien kokonaislukumäärää. Tämä suhde osoittaa kaikkien dialkylaattien sen jakeen, jotka ovat p,p'-isomeeria. Tyypillisesti tämä suhde prosentteina ilmoitettuna on vähintään n. 40 mol-%, edullisesti vähintään n. 60 mol-%, edullisemmin vähintään n. 70 mol-% ja kaikkein edullisimmin vähintään n. 80 mol-%. Toinen tekijä on suhde $\Sigma Di/TA$, jossa ΣDi määritellään kuten edellä ja TA on kaikkien alkyloitujen tuotteiden moolien kokonaislukumäärä. Tämä suhde osoittaa kaikkien alkyloitujen tuotteiden sen jakeen, jotka ovat dialkylaatteja. Tyypillisesti tämä suhde prosentteina ilmoitettuna on vähintään n. 15 mol-%, edullisesti vähintään n. 30 mol-%, edullisemmin vähintään n. 50 mol-% ja kaikkein edullisimmin vähintään n. 70 mol-%.

30 Samanaikaisen suuren konversion ja suuren selektiivisyyden käsite para-alkyloiduiksi aromaattisiksi yhdisteiksi voidaan ilmaista sopivasti saantona. Tämän keksinnön tarkoituksiin termi "saanto" viittaa konversion ja selektiivisyyden numeeriseen tuloon. Esimerkiksi tämän keksinnön mukaisessa prosessissa, joka toimii konversioarvolla 0,982 tai 98,2 %, ja selektiivisyydellä para-alkyloiduksi isomeeriksi, joka on 0,650 tai 65 %, paraisomee-

rin saanto olisi 0,638 tai 63,8 %, joka on lukujen 0,982 ja 0,650 numeerinen tulo. Tyypillisesti tämän keksinnön prosessissa saavutettu kaikkien dialkylaattien saanto on vähintään 20 mol-%, edullisesti vähintään 55 mol-% ja

5 edullisemmin vähintään 75 mol-%. Päinvastoin kuin alan aikaisemmissa alkyloinneissa tämän keksinnön prosessia voidaan käyttää tuottamaan suurempia para-alkyloitujen isomeerien saantoja. Tyypilliset para-alkyloitujen isomeerien saannot ovat vähintään n. 10 mol-%, edullisesti vähintään n. 40 mol-%, edullisemmin vähintään n. 55 mol-% ja

10 kaikkein edullisimmin vähintään n. 70 mol-%.

Aromaattisen yhdisteen alkyloinnin jälkeen tuoteseos voidaan erottaa standarditekniikalla, kuten tislauksella, sulatteen kiteytyksellä tai liuotinavusteisella uudelleenkiteytyksellä. Kun kyseessä on tuoteseos, joka sisältää bifenyylimä ja sen propyloituja johdannaisia, tislauksen sopiva menetelmä tuotteiden erottamiseksi. Bifenyyli voidaan erottaa ensimmäisessä tislaukskolonnissa; 3-(1-metyylietyyli)-1,1'-bifenyyli, 4-(1-metyylietyyli)-

15 1,1'-bifenyyli ja 3,4'-di(1-metyylietyyli)-1,1'-bifenyyli voidaan poistaa toisessa tislaukskolonnissa. Pohjajae voidaan siirtää kolmanteen tislaukskolonniin, josta rikastettu 4,4'-di(1-metyylietyyli)-1,1'-bifenyyli tislataan pois.

20 Lopulliset jäännökset sisältävät pieniä määriä tri-isopropylibifenyylejä. 2-, 3- ja 4-monoalkylaatteja ja jäännös-dialkylaatteja voidaan käyttää kemiallisina välituotteina, korkean lämpötilan lämmönsiirtonesteinä tai liuottimina. Vaihtoehtoisesti nämä sivutuotteet ja mahdolliset tri-isopropylibifenyylit voidaan konvertoida transalkyloinnilla bentseenin avulla arvokkaaksi bifenylyiksi ja kumeeniksi.

30 p,p'-dialkylaattijae voidaan jalostaa yli 99 paino-%:n puhtauteen sulatteen uudelleenkiteytyksellä.

Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön katalyytin ja prosessin valaisemiseksi eikä sitä ole pidettävä sen suojapiiriä rajoittavana. Kaikki esimerkeissä

35

esiintyvät prosentit ovat mooliprosentteja ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

Happaman mordeniittikatalyytin valmistus

5 Valitaan kiteinen natriummordeniitti, jolla on seuraavat ominaisuudet: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -suhde 15, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -suhde 15, kidekoko 100 nm, kasautumien koko 1 - 20 μm , symmetrisyyssindeksi 0,97 määritettynä röntgensädediffraktiolla Philips Electronic-spektrometrillä käyttäen kuparin
10 $\text{K}\alpha 1$ -viivaa; ja Langmuir-pinta-ala 303 m^2/g . Natriummordeniitin kokonaishuokostilavuuden määritettynä Quantachrome Digisorb-6-yksiköllä käyttäen typpeä adsorboituvana aineena 77 K:ssa, havaitaan olevan 0,194 cm^3/g . Mikrohuokostilavuuden määritettynä t-käyrästöstä, havaitaan oleva
15 0,046 cm^3/g . Siirtymähuokostilavuus, joka saadaan erotukse-
na (0,194 cm^3/g - 0,046 cm^3/g) on 0,148 cm^3/g , josta 0,083 cm^3/g johtuu mesohuukosista ja 0,065 cm^3/g johtuu makrohuukosista.

Edelläkuvattu natriummordeniitti (200 g) konvertoit-
20 daan happamaksi mordeniitiksi vaihtamalla 2 000 ml:lla 1 N kloorivetyhapon vesiliuosta huoneen lämpötilassa 30 minuutin ajan. Mordeniittihappolietettä pidetään homogeenisena sekoittamalla tämän jakson ajan, minkä jälkeen happokäsitelty mordeniitti eristetään suodattamalla. Suodattettu kiinteä aine pestään suspendoimalla 2 000 ml:aan
25 vettä, suodatetaan uudelleen ja kuivataan ilmassa 110 °C:ssa. Kuivattu kiinteä aine kuumennetaan 700 °C:seen virtaavassa ilmassa 2 tunniksi. Kuumennettu kiinteä aine jäähdytetään huoneenlämpötilaan ilmassa. Lämpökäsitelty
30 hapan mordeniitti sekoitetaan 2 000 ml:aan 6 N typpihappoa ja pidetään 2 tuntia refluksointilämpötilassa voimakkaasti sekoittaen. Sen jälkeen kun kiinteä aine on jäähdytetty huoneenlämpötilaan, se eristetään suodattamalla ja pestään vedellä, kunnes se on vapaa jäännöshaposta. Pesty kiinteä
35 aine kuivataan ilmassa 110 °C:ssa, jolloin saadaan tämän

keksinnön hapan mordeniittikatalyytti. Sanotun katalyytin analyysi edellä kuvatuilla menetelmillä antaa seuraavat tulokset: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -suhde 256:1, $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -suhde 3732:1, symmetrisyysindeksi 1,17, Langmuir-pinta-ala, $673 \text{ m}^2/\text{g}$, kokonaishuokostilavuus $0,408 \text{ cm}^3/\text{g}$, mikrohuokostilavuus $0,208 \text{ cm}^3/\text{g}$, mesohuokostilavuus $0,068 \text{ cm}^3/\text{g}$, makrohuokostilavuus $0,132 \text{ cm}^3/\text{g}$, ja meso- ja makrohuokosten yhteistilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen 0,49. Katalyytti aktivoidaan kuumentamalla ilmassa 700°C :ssa 2 tuntia.

10

Esimerkki 2Bifenyylin alkylointi

Yhden litran sekoitettu säiliöreaktori varustetaan lämpötilan toteamis- ja säätövälineellä, välineellä paineen toteamiseksi ja säätämiseksi ja välineellä reaktorin sisällön sekoittamiseksi. Bifenyylä (500 g) ja esimerkin 1 hapan mordeniittikatalyytti (10 g) lisätään reaktoriin. Reaktori suljetaan ja huuhdellaan kaasumaisella propeenillä. Reaktori paineistetaan kaasumaisella propeenillä 930 kPa :n paineeseen ja kuumennetaan sitten 250°C :seen. Reaktorin sisältöä sekoitetaan nopeudella $2\,000 \text{ rpm}$. Kun reaktio kuluttaa propeenä, lisää propeenä syötetään jatkuvasti reaktoriin 930 kPa :n kokonaispaineen ylläpitämiseksi. Reaktorista otetaan näytteet 4 tunnin ja 9 tunnin kohdalla ja tuotteet analysoidaan kaasufaasikromatografialla. Tulokset esitetään taulukossa 1.

25

Taulukko I

Esi-	Aika	Kon-	p,p'-	%	%
merkki	(h)	versio %	saanto %	p,p'/EDi	EDi/TA
30 2(a)	4	84	45	86	62
Z(b)	9	98	60	86	71

"Di" edustaa dialkyloituja bifenyylejä "EDi" on p,p'-, p,m'- ja m,m'-dialkyylaattien moolien summa. "TA" edustaa alkyylibifenyyliden kokonaismoolimäärää.

35

Esimerkki 3

Happaman mordeniittikatalyytin valmistus

Valitaan kiteinen natriummordeniitti, jonka $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -moolisuhde on 19,0 ja kidekoko n. 100 nm² - 20 μm :n kasautumina. Natriummordeniitin Langmuir-pinta-ala ja huokoisuus määritetään Quantachrome Digisorb-6-yksiköllä ja niiden havaitaan olevan seuraavat: Langmuir-pinta-ala 378 m²/g, kokonaishuokostilavuus 0,239 cm³/g, mikrohuokostilavuus 0,100 cm³/g, mesohuokostilavuus 0,054 cm³/g, ja makrohuokostilavuus 0,085 cm³/g. Symmetrisyyssindeksin määritetään röntgensädediffraktiolla olevan 1,26.

Edellä kuvatusta natriummordeniitista tehdään liete lisäämällä 200 g sanottua mordeniittia 2 000 ml:aan 1 N kloorivetyhapon vesiliuosta. Liete pidetään homogeenisena sekoittamalla magneettisekoitussauvalla. 30 minuutin kuluessa happokäsitelty mordeniitti suodatetaan. Happokäsittely toistetaan kahdesti. Suodatetut kiinteät aineet pestään suspendoimalla 2 000 ml:aan ionivaihdettua vettä 30 minuutiksi huoneenlämpötilassa. Pesty, happovaihdettu mordeniitti suodatetaan. Pesumenettely toistetaan kahdesti. Viimeisen pesun jälkeen suodatettuja kiinteitä aineita kuivataan 100 °C:ssa ilmassa yön yli, jolloin saadaan 180 g kuivattua, hapanta mordeniittia. Tuloksena oleva kiinteä aine on hapan mordeniittikatalyytti, jonka $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -suhde on 19,6, symmetrisyyssindeksi 1,69, Langmuir-pinta-ala 600 m²/g, kokonaishuokostilavuus 0,332 cm³/g, mikrohuokostilavuus 0,189 cm³/g, mesohuokostilavuus 0,042 cm³/g, makrohuokostilavuus 0,101 cm³/g ja yhdistetty meso- ja makrohuokostilavuus 0,430. Katalyytti aktivoidaan kuumentamalla ilmassa 700 °C:ssa 2 tuntia.

Esimerkit 4 - 8

Bifenyylin alkylointi

Suoritetaan sarja reaktioita esimerkin 3 katalyytillä esimerkin 2 menettelyn mukaisesti paitsi, että vaihdellaan alkylointiainetta. Esimerkki 4: propeenin syöte-

tään reaktoriin kaasuna 929 kPa:n paineessa. Esimerkki 5: 1 buteenia syötetään reaktoriin kaasuna 791 kPa:n paineessa. Esimerkki 6: 2-buteenia syötetään reaktoriin 515 kPa:n paineessa. Esimerkit 7 ja 8: 1-penteeniä ja 1-hekseeniä samassa järjestyksessä syötetään reaktoriin nesteinä olefiinin ja bifenyylin välisellä suhteella n. 4. Reaktiolämpötila kaikissa ajoissa on 250 °C, ja reaktioaika kaikissa ajoissa on 20 tuntia. Tulokset esitetään taulukossa II.

Taulukko II

10

Esi- merkki	Olefiini	Konver- sio %	p,p'- saanto %	% p,p'/ΣDi	% ΣDi/TA
4	propeeni	90	53,7	86,2	62,3
5	1-buteeni	97,8	68,2	94	70
15 6	2-buteenit	92	50,4	83	66
7	1-penteeni	96	38	63	63
8	1-hekseeni	91,5	27	50	35

"D" edustaa dialkyloituja bifenyylejä. "ΣDi" on p,p'-, p,m'- ja m,m'-dialkylaattien moolien summa. "TA" edustaa kaikkien alkyylifenyyliden moolien määrää.

Esimerkki 9

Bifenyylin alkylointi

Bifenyyliä (50 g) ja isopropanolia (50 cm³) liuotetaan 200 cm³:iin 1,3,5-tri-isopropyylibentseeniä ja liuos saatetaan kosketukseen esimerkin 3 katalyytin (10 g) kanssa 250 °C:n lämpötilassa 24 tunnin ajaksi. Tuoteseoksen analyysi antaa konversioksi 36 % ja p,p'-dialkylaatin saannoksi 6,1 %. p,p'/ΣDi-tekijä on 69 % ja ΣDi/TA-tekijä on 24,6 %.

30

Esimerkki 10

Difenyylieetterin alkylointi

Difenyylieetteriä (500 g) ja esimerkin 1 katalyyttiä (10 g) saatetaan kosketukseen propeenin kanssa 791 kPa:n paineessa ja 250 °C:n lämpötilassa 20 tunniksi. Tuo-

35

teseoksen analyysi antaa konversioksi 98,7 % ja p,p'-dialkylaatin saannoksi 63,4 %. p,p'/ Σ Di-tekijä on 82 % ja Σ Di/TA-tekijä on 80 %.

Esimerkki 11

5 Naftaleenin alkylointi

Naftaleenia (500 g) ja esimerkin 1 katalyyttiä (10 g) lisätään esimerkin 2 reaktoriin. Propeenikaasua lisätään reaktoriin 929 kPa:n kokonaispaineeseen. Reaktoria kuumennetaan 250 °C:ssa 20 tunnin ajan samalla, kun
 10 paine pidetään 929 kPa:ssa. Tuotteiden analyysi kaasukromatografisesti antaa konversioksi 97,3 %, 2,6'-dialkylaatin saannoksi 42,7 % ja 2,7'-dialkylaatin saannoksi 20 %. 2,6'/ Σ Di-tekijä on 64 % ja Σ Di/TA-tekijä on 68 %, joissa
 15 "Di" edustaa dialkyloitujen naftaleenien kokonaismooleja ja "TA" edustaa alkyloitujen tuotteiden kokonaismooleja.

Esimerkki 12

Difenyylimetaanin alkylointi

Difenyylimetaanin (500 g) ja esimerkin 1 katalyyttiä (10 g) saatetaan kosketukseen propeenin kanssa
 20 250 °C:n lämpötilassa ja 929 kPa:n paineessa 20 tunnin ajaksi. Tuoteseoksen analyysi antaa konversioksi 98,5 %, p,m'-dialkylaatin saannoksi 43,8 % ja p,p'-dialkylaatin saannoksi 25,5 %. p,p'/ Σ Di-tekijä on 34 % ja Σ Di/TA-tekijä on 77 %.

25 Esimerkki 13

4-hydroksi-1,1'-bifenyylin alkylointi

4-hydroksi-1,1'-bifenyyliä (250 g), syklohekseniä (250 g) ja esimerkin 3 katalyyttiä (10 g) kuumennetaan 250 °C:ssa 101 kPa:n typpikaasupaineessa 3 päivää. Tuoteseoksen analyysi antaa konversioksi 86,7 % ja 4-hydroksi-
 30 4'-sykloheksyyli-1,1'-bifenyylin saannoksi 55,3 %.

Esimerkki 14

Katalyytin valmistus

Valitaan kiteinen hapan mordeniitti, jolla on seuraavat ominaisuudet: SiO₂/Al₂O₃-suhde 200, kidekoko n.
 35

100 nm kasautumien koon vaihdellessa 1 - 20 μm :n välillä, symmetrisyysindeksi 1,82 määritettynä röntgensädediffraktiolla Philips Electronic-spektrometrillä käyttäen kuparin Kal-viivaa, ja Langmuir-pinta-ala 680 m^2/g . Huokoisuuden määritettynä Quantachrome Digilab-6-yksiköllä havaitaan olevan seuraava: kokonaishuokostilavuus 0,320 cm^3/g , mikrohuokostilavuus 0,203 cm^3/g , mesohuokostilavuus 0,049 cm^3/g , makrohuokostilavuus 0,068 cm^3/g , ja yhdistetyn meso- ja makrohuokostilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen 0,366.

Edellä kuvattu hapan kiinteää mordeniitti (100 g) kuumennetaan 700 °C:seen virtaavassa ilmassa 2 tunniksi ja jäähdytetään sitten huoneenlämpötilaan ilmassa. Jäähdytetty hapan mordeniitti sekoitetaan 200 ml:aan 6 N typpihappoa ja pidetään 2 tuntia refluksointilämpötilassa voimakkaasti sekoittaen. Kun seos on jäähdytetty huoneenlämpötilaan, kiinteä aine eristetään suodattamalla ja pestään vedellä, kunnes se on vapaa jäännöshaposta. Pesty kiinteä aine kuivataan ilmassa 110 °C:ssa. Lämpökäsittely 700 °C:ssa ja käsittely 6 N typpihapolla toistetaan vielä kerran. Tuloksena olevaa kiinteää ainetta pestään vedellä, kunnes se on vapaa jäännöshaposta, ja kuivataan ilmassa 100 °C:ssa, jolloin saadaan tämän keksinnön hapanta mordeniittikatalyyttiä. Katalyytin analyysi edellä kuvatuilla menetelmillä antaa seuraavat tulokset: symmetrisyysindeksi 2,07, Langmuir-pinta-ala 389 m^2/g , kokonaishuokostilavuus 0,376 cm^3/g , mikrohuokostilavuus 0,149 cm^3/g , mesohuokostilavuus 0,075 cm^3/g , makrohuokostilavuus 0,152 cm^3/g ja yhdistetyn meso- ja makrohuokostilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on 0,604. Katalyytti aktivoidaan kuumentamalla ilmassa 700 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Esimerkki 15

Bifenyylin alkylointi

Bifenyyliä (500 g) ja esimerkin 14 katalyyttiä (10 g) saatetaan kosketukseen propeenin kanssa 929 kPa:n paineessa ja 250 °C:n lämpötilassa 20 tunniksi. Tuoteseok-

sen analyysi antaa bifenyylikonversioksi 98 % ja p,p'-di-alkylaatin saannoksi 68 %. p,p'/ Σ Di-tekijä on 86 % ja Σ Di/TA-tekijä 80 %.

Esimerkki 16

5 Katalyytin valmistus

Valitaan kiteinen hapan mordeniitti, jolla on seuraavat ominaisuudet: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -suhde 176, kidekoko noin 100 nm aggregaattien koon ollessa noin 5 μm - noin 20 μm , symmetriaindeksi 2,08 määritettynä röntgendiffraktiolla
 10 Philips Electronic -spektrometrillä käyttäen kuparin Kalviivaa, ja Langmuir-pinta-ala 653 m^2/g . Huokoisuuden, määritettynä Quantachrome Digilab-6 -yksiköllä, todetaan olevan seuraava: kokonaishuokostilavuus 0,44 cm^3/g ; mikrohuokostilavuus 0,18 cm^3/g , mesohuokostilavuus 0,06 cm^3/g , makrohuokostilavuus 0,20 cm^3/g , ja yhdistetyn meso- ja makrohuokostilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen 0,59.

Edellä kuvattua kiinteää hapanta mordeniittia (100 g) kuumennetaan 700 °C:seen ilmavirrassa kahden tunnin ajan ja sitten se jäähdytetään huoneenlämpötilaan ilmassa.
 20 Jäähdytetty hapan mordeniitti sekoitetaan 2 000 ml:aan 6 N typpihappoa ja seosta pidetään 2 tuntia palautusjäähdytyslämpötilassa voimakkaasti sekoittaen. Kiinteä aine jäähdytetään huoneen lämpötilaan ja eristetään sitten suodattamalla ja pestään vedellä vapaaksi jäännöshaposta.
 25 Kiinteä aine pestään ja kuivataan ilmassa 110 °C:ssa. Näin saatu kiinteä aine pestään vedellä vapaaksi jäännöshaposta ja kuivataan ilmassa 100 °C:ssa, jolloin saadaan esillä olevan keksinnön mukainen hapan mordeniittikatalyytti. Katalyytin analyysi aikaisemmin kuvatuilla menetelmillä antaa seuraavat tulokset: symmetriaindeksi 2,23, Langmuir-pinta-ala 624 m^2/g , kokonaishuokostilavuus 0,52 cm^3/g , mikrohuokostilavuus 0,17 cm^3/g , mesohuokostilavuus 0,07 cm^3/g , makrohuokostilavuus 0,28 cm^3/g , ja yhdistetyn mesohuokos- ja makrohuokostilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen
 30 0,67. Katalyytti aktivoidaan kuumentamalla ilmassa
 35 700 °C:ssa 2 tuntia.

Esimerkki 17Bentseenin alkylointi

Bentseeni (500 g) ja esimerkin 16 mukainen katalyytti (10 g) saatetaan kosketukseen propyleenin kanssa 690 kPa:n (100 psig) paineessa ja 120 °C:n lämpötilassa 16,7 tunnin ajan. Tuoteseoksen analyysi antaa seuraavat tulokset: bentseenin konversio 70,6 %, kumeenin saanto 12,8 %, meta-di-isopropyylibentseeniä 7,9 % ja para-di-isopropyylibentseeniä 49,5 %. Para/meta-suhde on 6,3.

Havaitaan, että bentseeni alkyloituu pääasiassa para-di-alkyloiduksi isomeeriksi.

Esimerkki 18t-butyylibentseenin alkylointi

t-butyylibentseeni (500 g) ja esimerkin 16 mukainen katalyytti (10 g) saatetaan kosketukseen propyleenin kanssa 827 kPa:n (120 psig) paineessa ja 150 °C:n lämpötilassa 20 tunnin ajan. Tuoteseoksen analyysi antaa seuraavat tulokset: t-butyylibentseenin konversio 32 %, para-isopropyyli-t-butyylibentseenin saanto 20,4 %, meta-isopropyyli-t-butyylibentseeniä 7,1 %, ja orto-isopropyyli-t-butyylibentseeniä 0,3 %. Para/meta-suhde on 2,9.

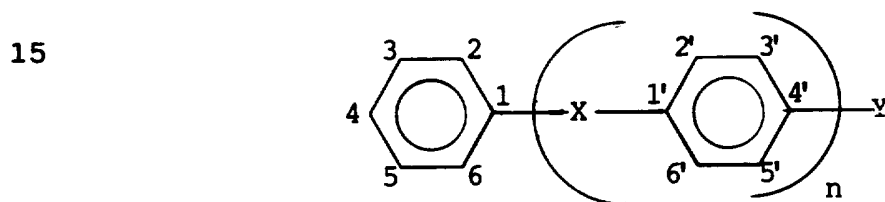
Havaitaan, että t-butyylibentseeni alkyloituu pääasiassa paradi-alkyloiduksi isomeeriksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä aromaattisen yhdisteen alkyloimiseksi
 substituoitujen aromaattisten yhdisteiden seokseksi, joka
 on rikastunut para-isomeerien tai lineaaristen isomeerien
 suhteen, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen yhdis-
 te, jolla on (1) kaava:



jossa Z on vety tai C_{1-10} -alkyyli; tai (2) kaava:



- 20 jossa n on luku 1 - 3, Y on vety tai hydroksyyli, ja X
 puuttuu tai se on -O-, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ tai
 $-CH(CH_3)-$; tai (3) kaava:



- 30 saatetaan kosketukseen alkylointiaineen kanssa,
 joka on mono-olefiini valittuna propyleenistä, n-buteenis-
 ta, 1-hekseenistä, syklohekseenistä ja 1-okteenista, tai
 diolefiini tai alkoholi,

- lämpötilassa 100 - 400 °C ja paineessa noin 170 -
 3549 kPa, jolloin aromaattinen yhdiste on nestemäisessä
 tilassa ja alkylointiaine on liuotettu nestemäiseen ti-
 laan,
- 35

katalyytin läsnäollessa, jolloin muodostuu mainittu substituoitujen aromaattisten yhdisteiden seos vähintään 40 mooli-%:n saannolla,

jolloin katalyytti käsittää happaman mordeniitti-zeoliitin, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka kiderakenteen symmetriaindeksi röntgendiffraktiolla määritettynä on 1,0 - 2,0 ja jonka huokoisuus on sellainen, että kokonaishuokostilavuus on 0,18 - 0,45 cm³/g ja meso- ja makrohuokosten kokonaistilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on 0,25 - 0,75, ja katalyytti on valmistettu

(A) kalsinoimalla ilmassa hapanta mordeniittia, jonka symmetriaindeksi on 0,50 - 1,0 ja jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähemmän kuin 40:1, tai kuumentamalla hapanta mordeniittia inertissä atmosfäärissä lämpötilassa 250 - 950 °C, ja

(B) saattamalla kalsinoitu tai kuumennettu hapanta mordeniitti kosketukseen vahvan hapon kanssa happaman mordeniitin muodostamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka symmetriaindeksi on 1,0 - 2,0, ja

(C) mahdollisesti toistamalla vaiheet (A) ja (B).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että aromaattinen yhdiste on bifenyylä, naftaleeni tai difenyylieetteri.

3. Menetelmä bentseenin alkyloimiseksi disubstituoitujen tuotteiden seokseksi, joka on rikastunut p-dialkyloidun bentseenin suhteen, tunnettu siitä, että bentseeni saatetaan kosketukseen alkylointiaineen kanssa, joka on mono-olefiini valittuna propyleenistä, n-buteenista, 1-hekseenistä, syklohekseenistä ja 1-okteenista, tai diolefiini tai alkoholi,

100 - 400 °C:n lämpötilassa ja noin 170 - 3549 kPa:n paineessa, jolloin bentseeni on nestemäisessä tilassa ja alkylointiaine on liuotettu nestemäiseen tilaan,

katalyytin läsnäollessa, jolloin p-dialkyloitua isomeeria muodostuu vähintään 40 mooli-%:n saannolla,

5 jolloin katalyytti käsittää happaman mordeniitti-zeoliitin, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka kiderakenteen symmetriaindeksi röntgendifraktiolla määritettynä on 1,0 - 2,0 ja jonka huokoisuus on sellainen, että kokonaishuokostilavuus on 0,18 - 0,45 cm³/g ja meso- ja makrohuokosten kokonaistilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on 0,25 - 0,75,

10 jolloin katalyytti on valmistettu

(A) kalsinoimalla ilmassa hapanta mordeniittia, jonka symmetriaindeksi on 0,50 - 1,0 ja jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähemmän kuin 40:1, tai kuumentamalla hapanta mordeniittia inertissä atmosfäärissä
15 lämpötilassa 250 - 950°, ja

(B) saattamalla kalsinoitu tai kuumennettu hapan mordeniitti kosketuksen vahvan hapon kanssa happaman mordeniitin muodostamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka symmetriaindeksi
20 on 1,0 - 2,0, ja

(C) mahdollisesti toistamalla vaiheet (A) ja (B).

4. Katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää hapanta mordeniittizeoliittia, jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähintään 50:1, symmetriaindeksi vähintään 1,0 ja huokoisuus sellainen, että
25 kokonaishuokostilavuus on 0,18 - 0,45 cm³/g ja meso- ja makrohuokosten kokonaistilavuuden suhde kokonaishuokostilavuuteen on 0,25 - 0,75,

jolloin katalyytti on valmistettu

30 (A) kalsinoimalla ilmassa hapanta mordeniittia, jonka symmetriaindeksi on 0,50 - 1,0 ja jonka piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on vähemmän kuin 40:1, tai kuumentamalla hapanta mordeniittia inertissä atmosfäärissä lämpötilassa 250 - 950°, ja

(B) saattamalla kalsinoitu tai kuumennettu hapan mordeniitti kosketuksen vahvan hapon kanssa happaman mordeniitin muodostamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidimoolisuhde on vähintään 50:1 ja jonka symmetriaindeksi on vähintään 1,0, ja

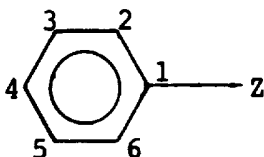
(C) mahdollisesti toistamalla vaiheet (A) ja (B).

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että piidioksidi/alumiinioksidimoolisuhde on vähintään 150:1 ja symmetriaindeksi 1,0 - 2,0.

Patentkrav

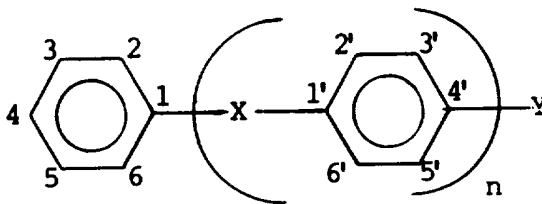
1. Förfarande för alkylering av en aromatisk förening till en blandning av substituerade aromatiska föreningar, som är anrikad med avseende på para-isomerer eller lineära isomerer, k ä n n e t e c k n a t därav, att en aromatisk förening, som har (1) formeln:

10



där Z är väte eller C_{1-10} -alkyl; eller (2) formeln:

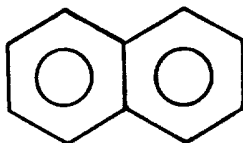
15



20

där n är ett tal 1 - 3, Y är väte eller hydroxyl, och X fattas eller den är -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- eller -CH(CH₃)-; eller (3) formeln:

25



30

bringas i kontakt med ett alkyleringsmedel, som är en monoolefin vald bland propylen, n-buten, 1-hexen, cyklohexen och 1-okten, eller en diolefin eller en alkohol,

vid en temperatur av 100 - 400 °C och under ett tryck av cirka 170 - 3549 kPa, varvid den aromatiska föreningen är i vätskeformigt tillstånd och alkyleringsmedlet har lösts till vätskeformigt tillstånd,

35

i närvaro av en katalysator, varvid bildas en blandning av nämnda substituerade aromatiska föreningar med ett utbyte av minst 40 mol-%,

varvid katalysatorn omfattar en sur mordenitzeolit, vars kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande är minst 50:1 och vars kristallstruktur har ett symmetriindex 1,0 - 2,0 bestämt med röntgendiffraktion och vars porositet är sådan, att totalporvolymen är 0,18 - 0,45 cm³/g och förhållandet av meso- och makroporerernas totalvolym till totalporvolymen är 0,25 - 0,75,

och katalysatorn har framställts

(A) genom att i luft kalcinera en sur mordenit, som har ett symmetriindex 0,50 - 1,0 och ett kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande mindre än 40:1, eller genom att upphetta en sur mordenit i en inert atmosfär vid en temperatur av 250 - 950 °C, och

(B) genom att bringa den kalcinerade eller upphettade sura mordeniten i kontakt med en stark syra för att bilda en sur mordenit, som har ett kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande minst 50:1 och ett symmetriindex 1,0 - 2,0, och

(C) genom att eventuellt upprepa stegen (A) och (B).

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den aromatiska föreningen är bifenyl, naftalen eller difenyleter.

3. Förfarande för alkylering av bensen till en blandning av disubstituerade produkter, som är anrikad på p-dialkylerad bensen, k ä n n e t e c k n a t därav, att bensen bringas i kontakt med ett alkyleringsmedel, som är en monoolefin vald bland propylen, n-buten, 1-hexen, cyklohexen och 1-okten, eller en diolefin eller en alkohol,

vid en temperatur av 100 - 400 °C och under ett tryck av cirka 170 - 3549 kPa, varvid bensen är i vätskeformigt tillstånd och alkyleringsmedlet har lösts till vätskeformigt tillstånd,

i närvaro av en katalysator, varvid den p-dialkyl-
rade isomeren bildas med ett utbyte av minst 40 mol-%,

varvid katalysatorn omfattar en sur mordenitzeolit,
som har ett kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande minst
5 50:1 och vars kristallstruktur har ett symmetriindex 1,0 -
2,0 bestämt med röntgendiffraktion och vars porositet är
sådan, att totalporvolymen är 0,18 - 0,45 cm³/g och förhål-
landet av meso- och makroporernas totalvolym till total-
porvolymen är 0,25 - 0,75,

10 varvid katalysatorn har framställts

(A) genom att i luft kalcinera en sur mordenit, som
har ett symmetriindex 0,50 - 1,0 och ett kiseldioxid/alu-
miniumoxid-molförhållande mindre är 40:1, eller genom att
upphetta en sur mordenit i en inert atmosfär vid en tempe-
15 ratur av 250 - 950 °C, och

(B) genom att bringa den kalcinerade eller upphet-
tade sura mordeniten i kontakt med en stark syra för att
bilda en sur mordenit, som har ett kiseldioxid/aluminium-
oxid-molförhållande minst 50:1 och ett symmetriindex 1,0 -
20 2,0, och

(C) genom att eventuellt upprepa stegen (A) och
(B).

4. Katalysatorkomposition, k ä n n e t e c k n a d
därav, att den omfattar en sur mordenitzeolit, som har ett
25 kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande minst 50:1, ett
symmetriindex minst 1,0 och en sådan porositet, att total-
porvolymen är 0,18 - 0,45 cm³/g och förhållandet av meso-
och makroporernas totalvolym till totalporvolymen är
0,25 - 0,75,

30 varvid katalysatorn har framställts

(A) genom att i luft kalcinera en sur mordenit, som
har ett symmetriindex av 0,50 - 1,0 och ett kiseldioxid/-
aluminiumoxid-molförhållande mindre än 40:1, eller genom
att upphetta en sur mordenit i en inert atmosfär vid en
35 temperatur av 250 - 950 °C, och

(B) genom att bringa den kalcinerade eller upphettade sura mordeniten i kontakt med en stark syra för att bilda en sur mordenit, som har ett kiseldioxid/aluminiumoxid-molförhållande minst 50:1 och ett symmetriindex minst 1,0, och

5

(C) genom att eventuellt upprepa stegen (A) och (B).

5. Komposition enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att kiseldioxid/aluminiumoxid-mol-
fö r h å l l a n d e t är minst 150:1 och symmetriindexet är 1,0 -
2,0.

10