

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: 111184 B1
(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 2/54

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 148495

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: 09.04.90

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: 25.01.90 US 469998
25.01.90 US 469999
25.01.90 US 470015

(86) Cerere internațională PCT:
US 90/02038 09.04.90

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 91/11411 08.08.91

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. 7/96

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4283573

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: Mobil Oil Corporation, Fairfax, Virginia, US

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Kushnerick John Douglas, Le Quang Ngoc, Marler David Owen, McWilliams John Paul,
Rubin Mae Koenig, Shim Joosup, Smith Charles Morris, Wong Stephen Sui Fai, US

Mandatar: S.C. ROMINVENT S.A., București, RO

(54) Procedeu pentru alchilarea compușilor aromatici

(57) Rezumat: Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru alchilarea compușilor aromatici, la o temperatură cuprinsă între 0 și 500°C, presiune de 0,2 ... 250 at, un raport molar al compusului aromatic față de agentul de alchilare, cuprins între 0,1 : 1 și

50 : 1, în prezența unui catalizator reprezentat de un zeolit care are o diagramă de difracție a razelor X, bine stabilită.

Revendicări: 9
Figuri: 10

RO 111184 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru alchilarea compuşilor aromatici, întrebuintând un zeolit cristalin poros sintetic drept catalizator de alchilare.

Materialele zeolitice, atât naturale, cât și sintetice, au demonstrat în trecut că au proprietăți catalitice pentru diferite tipuri de conversie a hidrocarburilor. Sunt solicitate anumite materiale zeolitice, aluminosilicații cristalini poroși care au o structură cristalină definită, determinată prin difracția razelor X, în interiorul cărora există un mare număr de cavități mai mici care pot fi interconectate printr-o serie de canale sau pori și mai mici. Aceste cavități și acești pori sunt uniforme ca dimensiuni într-un anumit material zeolitic. Având în vedere că dimensiunile acestor pori sunt astfel, încât să accepte adsorbția unor molecule de anumite dimensiuni în timp ce resping pe cele de dimensiuni mai mari, aceste materiale au primit denumirea de "site moleculare". Astfel de site moleculare, atât naturale, cât și sintetice, cuprind o mare varietate de silicați cristalini care conțin ioni pozitivi. Acești silicați pot fi descriși ca o structură cadru tridimensională rigidă de SiO_4 și oxizi ai elementelor din grupa III A a Tabelului Periodic, de exemplu, AlO_4 , în care tetraedrele sunt reticulate prin participarea atomilor de oxigen astfel, încât raportul dintre totalul elementelor din grupa IIIA, de exemplu, aluminiu și atomii de siliciu față de atomii de oxigen este 1:2. Electrovalența tetraedrelor care conțin elementul din grupa IIIA, de exemplu, aluminiu, este compensată de includerea în cristal a unui cation, de exemplu un cation de metal alcalin sau metal alcalino-pământos. Aceasta se poate exprima în cadrul raportului între elementul din grupa IIIA, de exemplu, aluminiu și numărul diferiților cationi, cum sunt: $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, Na , K sau Li , care este egal cu unitatea. Un tip de cation poate fi schimbat în întregime sau parțial cu un alt tip de cation utilizând tehnicile de schimb ionic în manieră cunoscută.

Tehnicile cunoscute la stadiul

tehnicii au condus la formarea unei mari varietăți de zeoliți sintetici. Mulți dintre acești zeoliți au devenit specifici prin notarea cu literă sau alte simboluri obișnuite, ca de exemplu, zeolitul Z (Brevetul US nr. 2882243), zeolitul X (Brevetul US nr. 2882244), zeolitul Y (Brevetul US nr. 3130007), zeolitul ZK-5 (Brevetul US nr. 3247195), zeolitul ZK-4 (Brevetul US nr. 3314752); zeolitul ZSM-5 (Brevetul US nr. 3702886), zeolitul ZSM-11 (Brevetul US nr. 3709979), zeolitul ZSM-12 (Brevetul US nr. 3832449), zeolitul ZSM-20 (Brevetul US nr. 3972983), zeolitul ZSM-35 (Brevetul US nr. 4016245) și zeolitul ZSM-23 (Brevetul US nr. 4076842).

Raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dintr-un zeolit dat este adeseori variabil. De exemplu, zeolitul X poate fi sintetizat cu rapoarturi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la 2 până la 3; zeolitul Y de la 3 până la 6. În unii zeoliți limita superioară a raportului $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nu este mărginită. ZSM-5 este un astfel de exemplu, în care raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ este de cel puțin 5 și urcă până la limitele metodelor analitice de măsurare cunoscute. În Brevetul US nr. 3941871 se descrie un silicat cristalin poros fabricat dintr-un amestec de reacție care conține alumină adăugată neplanificat și care prezintă o diagramă de difracție a razelor X caracteristică pentru ZSM-5. În Brevetele US nr. 4061724, 4073865 și 4104294 se descriu silicați cristalini cu conținut variabil de alumină și metal.

Alchilarea este una dintre cele mai importante și utile reacții ale hidrocarburilor. Acizii Lewis și Bronsted, incluzând o varietate de zeoliți naturali și sintetici, au fost întrebuintați drept catalizatori. Alchilarea hidrocarburilor aromatice întrebuintând anumiți catalizatori zeoliți cristalini este cunoscută la stadiul tehnicii. De exemplu în, Brevetul US nr. 3251897 se descrie alchilarea în fază lichidă în prezența aluminosilicaților cristalini cum sunt, faujasitul, heulanditul, clinoptilolitul, mordenitul, dachiarditul, zeolitul X și zeolitul Y.

Brevetele US nr. 3631120 și 3641177 descriu procedee în fază lichidă pentru alchilarea hidrocarburilor

RO 111184 B1

3

aromatice cu olefine în prezența anumitor catalizatori.

Brevetele US nr. 3751504 și 3751506 descriu alchilarea în fază de vapori a hidrocarburilor aromatice cu olefine în prezența unui tip specific de catalizator zeolit.

Brevetele US nr. 3755483 și 4393262 descriu reacția în fază de vapori a propilenei cu benzenul în prezența zeolitului ZSM-12 pentru a produce izopropilbenzen.

Brevetul US nr. 4469908 descrie alchilarea hidrocarburilor aromatice cu agenți de alchilare cu catenă relativ scurtă care au de la 1 până la 5 atomi de carbon, folosind ZSM-12 drept catalizator de alchilare.

Brevetul US nr. 4283573 descrie

4

un procedeu pentru producerea alchilfenolilor cu catenă relativ lungă prin alchilarea fenolului cu un agent de alchilare cu catenă lungă, ce are una sau mai multe grupe alchil disponibile cu lungimea de cel puțin 5 atomi de carbon, întrebuintând drept catalizator un zeolit cum este: cancrinitul, gmelinitul, mordenitul, ofretitul sau ZSM-12.

Procedeele cunoscute prezintă dezavantaje legate, fie de selectivitatea zeolitului utilizat, fie de activitatea acestuia.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, zeolitul are o diagramă de difracție a razelor X incluzând următoarele valori:

Distanța d interplanară (Å)	Intensitatea relativă $I/I_0 \times 100$
30,0 ± 2,2	0-40
22,1 ± 1,3	0-20
12,36 ± 0,4	20-100
11,03 ± 0,2	20-60
8,83 ± 0,14	20-100
6,86 ± 0,14	0-40
6,18 ± 0,12	20-100
6,00 ± 0,10	0-40
5,54 ± 0,10	0-40
4,92 ± 0,09	0-20
4,64 ± 0,08	0-20
4,64 ± 0,08	0-40
4,25 ± 0,08	0-20
4,10 ± 0,07	0-60
4,06 ± 0,07	0-60
3,91 ± 0,07	20-100
3,75 ± 0,06	0-40
3,56 ± 0,06	0-60

3,42 ± 0,06	60-100
3,30 ± 0,05	0-40
3,20 ± 0,05	0-40
3,14 ± 0,05	0,40
3,07 ± 0,05	0-20
2,99 ± 0,05	0-20
2,82 ± 0,05	0-20
2,78 ± 0,05	0-20
2,68 ± 0,05	0-20
2,59 ± 0,05	0-20

Procedeeul, conform invenției, constă în faptul că pentru alchilarea unui compus aromatic se contactează acest compus aromatic cu cel puțin un agent de alchilare în prezența unui catalizator de alchilare reprezentat de un zeolit cristalin poros sintetic care are diagrama de difracție a razelor X ce cuprinde valorile conținute în tabelul 1 din descriere.

Termenul "aromatic", referitor la compușii alchilabili care se utilizează în această invenție, are semnificația corespunzătoare noțiunii recunoscute de specialiști care include compușii substituiți și nesubstituiți mono- și polinucleari. Compușii cu caracter aromatic care posedă un heteroatom sunt de asemenea utilizabili cu condiția ca ei să nu prezinte acțiune nocivă pentru catalizator în condițiile de reacție alese.

Compușii aromatici substituiți care se pot alchila, conform invenției, trebuie să aibă cel puțin un atom de hidrogen legat direct de nucleul aromatic. Ciclurile aromatice pot fi substituite cu una sau mai multe grupe alchil, aril, alcaril, alcoxi, ariloxi, hidroxi, cicloalchil, halogen și/sau alte grupe care nu interferează cu reacția de alchilare. Într-o realizare preferată, compușii aromatici sunt reprezentați de un compus fenolic.

Printre hidrocarburile aromatice corespunzătoare sunt benzenul, toluenul, xilenul, naftalina, antracenu, naftacenu, perilena, coronea și fenantrenul.

În general grupele alchil care pot fi prezente ca substituenți de la 1 la 8 atomi de carbon și cel mai indicat între 1 și 4 atomi de carbon.

Compușii aromatici substituiți cu grupe alchil corespunzătoare sunt toluenul, xilenul, izopropilbenzenul, *n*-propilbenzenul, alfa-metilnaftalina, etilbenzenul, cumenul, mesitilena, duranul, *p*-cimenul, butilbenzenul, pseudocumenul, *o*-dietilbenzenul, *m*-dietilbenzenul, *p*-dietilbenzenul, izoamilbenzenul, izohexilbenzenul, pentaetilbenzenul, pentametilbenzenul, 1,2,3,4-tetraetilbenzenul, 1,2,3,5-tetrametilbenzenul, 1,2,4-trietilbenzenul, 1,2,3-trimetilbenzenul, *m*-butiltoluenul, *p*-butiltoluenul, 3,5-dietiltoluenul, *o*-etiltoluenul, *p*-etiltoluenul, *m*-propiltoluenul, 4-etil-*m*-xilenul, dimetilnaftalinele, etilnaftalina, 2,3-dimetilantracenu, 9-etilantracenu, 2-metil-antracenu, 8-metil-antracenu, 9,10-dimetilfenantrenul și 3-metilfenantreneul. Se pot întrebuița și hidrocarburi alchilaromatice cu greutate moleculară mai mare ca materii prime și printre ele sunt hidrocarburile aromatice ca cele produse prin alchilarea hidrocarburilor aromatice cu oligomeri olefinici. Astfel de produse sunt denumite în mod frecvent de specialiști alchilate și cuprind hexilbenzenul, nonilbenzenul, dodecilbenzenul, pentadecilbenzenul, hexiltoluentul, noniltoluenul, dodeciltoluenul, pentadeciltoluenul. Foarte adeseori alchilatul se obține sub formă de

fracțiune cu punct de fierbere ridicat, în care grupa alchil atașată la nucleul aromatic variază ca mărime de la C₆ la C₁₂.

Produsele petroliere reformate care conțin cantități mari de benzen, toluen și/sau xilen constituie o materie primă deosebit de utilă pentru procedeul de alchilare din această invenție.

Compușii fenolici adecvați pentru a fi alchilați sunt metilfenolii (crezoli), dimetilfenolii (xilenolii), etil-, propil- și butilfenolii, halogenii (de exemplu, clor și brom), alchilhalofenolii, alcoxifenolii, dihidroxibenzenii (de exemplu, hidrocchinona, catehina, rezorcina) și sistemele cu cicluri condensate hidroxilate, de exemplu, naftolii, antranolii și fenantranolii.

Intr-una din realizările, conform invenției, agentul de alchilare este un compus organic care are cel puțin o grupă alchilantă disponibilă, capabilă să reacționeze cu compusul aromatic ce urmează a fi alchilat și care are între 1 și 5 atomi. Ca exemple de agenți alchilanți

corespunzători sunt olefinele C₂-C₅ cum sunt etilenă, propilena, butenele și pentenele; alcoolii (incluzând monoalcoolii, dialcoolii, trialcoolii, etc. cum sunt: metanolul, etanolul, propanolii, butanolii și pentanolii; aldehydele cum sunt, formaldehida alchilhalogenurile cum sunt: clorura de metil, clorura de etil, clorurile de propil, clorurile de butil și clorurile de pentil.

Amestecurile de olefine ușoare sunt deosebit de utile ca agenți de alchilare în această realizare a invenției. În consecință amestecurile de etilenă, propilenă, butene și/sau pentene care sunt constituenții principali ai multor fluxuri de la rafinărie, de exemplu, gaz carburant, gazogen, gaze reziduale care conțin etilenă, propilenă, etc., gaze reziduale de la craçare nafta care conțin olefine ușoare și produse de la rafinarea FCC propan/propilenă, sunt agenți utili de alchilare în prezenta invenție. De exemplu, un produs olefinic ușor tipic FCC are următoarea compoziție:

Componente	% în greutate	% moli
etan	3,3	5,1
etilenă	0,7	1,2
propan	14,5	15,3
propilenă	42,5	46,8
izobutan	12,9	10,3
n-butan	3,3	2,6
butene	22,1	18,32
pentani	0,7	0,4

În realizarea, conform invenției, menționată mai sus, ca produse utile ce se pot obține cu procedeul din această invenție sunt etilbenzenul și cumenul (prin alchilarea benzenului cu etilenă și propilenă, respectiv) și reformatul alchilat (prin alchilarea reformatului cu gaze de combustie sau altă sursă de olefine ușoare). În cazul alchilării benzenului pentru a se produce etilbenzen sau cumen, s-a constatat că, procedeul conform invenției, conduce la mai puțin de 500 ppm xilen coprodus.

Intr-o altă realizare a invenției, agentul de alchilare este un compus organic alifatic sau aromatic cu una sau mai multe grupe alifatic de alchilare disponibile ce au cel puțin 6 atomi de carbon, de preferință, cel puțin 8 și mai preferabil, cel puțin 12 atomi de carbon. Exemple de agenți de alchilare corespușzătorii sunt olefinele ca hexenele, heptenele, octenele, nonenele, decenele, undecenele și dodecenele; alcoolii ca hexanolii, heptanolii, octanolii, nonanolii, decanolii, undecanolii și dodecanolii;

RO 11184 B1

9

10

halogenurile de alchil ca clorurile de hexil, clorurile de octil și clorurile de dodecil. Agenții de alchilare ramificați, în special olefinele oligomerizate cum sunt trimerii și pentamerii olefinelor ușoare și anume ai etilenei, propilenei și butilenelor, sunt de asemenea, utili în această invenție. Produsele tipice ai acestei a doua realizări a invenției, în special, când materia primă conține benzen, toluen și/sau naftalină, sunt produse aromatice uleioase cu curgere lentă și

punct de turbulență scăzut, vâscozitate mare și stabilitate termică și oxidativă bune. Dacă materia primă este un fenol, se pot obține alchilfenoli cu catenă lungă folositori la fabricarea detergenților sintetici.

În forma sa calcinată, zeolitul cristalin poros întrebuițat drept catalizator în procesul de alchilare din această invenție, are diagrama de difracție a razelor X ce include liniile prezentate în tabelul 1 de mai jos:

Tabelul 1

Distanța d interplanară (Å)	Intensitatea relativă, $I/I_0 \times 100$
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS

mai specific include liniile enumerate în tabelul 2 de mai jos:

Tabelul 2

Distanța d interplanară (Å)	Intensitatea relativă, $I/I_0 \times 100$
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,42 ± 0,06	VS

și mai specific liniile enumerate în tabelul 3 de mai jos:

RO 11184 B1

11

12

Tabelul 3

Distanța d interplanară (Å)	Intensitatea relativă, $I/I_0 \times 100$
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,92 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W

Cel mai specific, zeolitul calcinat are diagrama de difracție a razelor X,

care include liniile enumerate în tabelul 4 de mai jos:

RO 11184 B1

13

14

Tabelul 4

Distanța d interplanară (Å)	Intensitatea relativă, $I/I_0 \times 100$
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
12,36 ± 0,4	M-VS
11,03 ± 0,2	M-S
8,83 ± 0,14	M-VS
6,86 ± 0,14	W-M
6,18 ± 0,12	M-VS
6,00 ± 0,10	W-M
5,54 ± 0,10	W-M
4,92 ± 0,09	W
4,64 ± 0,08	W
4,41 ± 0,08	W-M
4,25 ± 0,08	W
4,10 ± 0,07	W-S
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS
3,75 ± 0,06	W-M
3,56 ± 0,06	W-M
3,42 ± 0,06	VS
3,30 ± 0,05	W-M
3,20 ± 0,05	W-M
3,14 ± 0,05	W-M
3,07 ± 0,05	W
2,99 ± 0,05	W
2,82 ± 0,05	W
2,78 ± 0,05	W
2,68 ± 0,05	W
2,59 ± 0,05	W

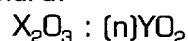
Aceste valori s-au determinat prin procedeele standard. Radiația a fost dubletul K-alfa al cuprului și s-a utilizat un

difractometru prevăzut cu un contor de scintilație și un calculator asociat. Înălțimile vârfurilor I și pozițiile în funcție

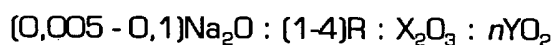
de 2-teta, în care teta este unghiul Bragg, s-au determinat folosind algoritmi de pe computer asociați cu difractometrul. Din acestea s-au determinat intensitățile relative, $100 I/I_0$, unde I_0 este intensitatea liniei sau vârfului celui mai puternic și d care este distanța interplanară în unități Angstrom (Å), corespunzătoare liniilor înregistrate. În tabelele 1-4 intensitățile relative sunt date sub formă de simboluri și anume W = slab, M = mediu, S = puternic și VS = foarte puternic. În termenii intensității, acestea pot fi, în general, considerate după cum urmează: W = 0 - 20; M = 20 - 40; S = 40 - 60; VS = 60 - 100.

Trebuie să se rețină faptul că aceste diagrame de difracție a razelor X sunt caracteristice pentru toate speciile de zeoliți. Forma sodiu precum și alte forme cationice prezintă în esență aceeași diagramă cu unele schimbări minore la distanța interplanară și variații ale intensității relative. Alte variații minore se pot produce în funcție de Y față de X, de exemplu, siliciu raportat la aluminiu, ca raport molar al unei anumite probe, precum și de gradul de tratament termic.

Zeolitul cristalin poros sintetic, întrebuintat drept catalizator în procesul de alchilare, conform invenției, are în general o compoziție care se încadrează în relația molară:



în care, X, este un element trivalent, cum ar fi aluminiul, borul, fierul și/sau galiul, de preferință, aluminiul, Y este un element tetravalent cum ar fi siliciul și/sau germaniul, de preferință, siliciul și n este cel puțin 10, de obicei de la 10 la 150, mai uzual de la 10 la 60, și chiar mai uzual de la 20 la 40; în forma astfel sintetizată, zeolitul are o formulă, pe o bază anhidră și în termeni de moli de oxizi per n moli de YO_2 , după cum urmează:



în care, R este o componentă organică. Componentele Na și R sunt asociate cu zeolitul ca rezultat al prezenței lor în timpul cristalizării și se îndepărtează cu ușurință prin metodele de post-

cristalizare descrise în continuare mai detaliat.

Zeolitul întrebuintat în această invenție este stabil termic și prezintă o arie a suprafeței mari (mai mare de 400 m²/g măsurată prin testul BET-Bruenauer, Enmet și Teller) și o capacitate de sorbție neobișnuit de mare dacă se compară cu structuri cristaline asemănătoare. În caz concret, zeolitul prezintă capacitățile de sorbție la echilibru mai mari de 4,5% în greutate, de obicei mai mari de 7% în greutate pentru vapori de ciclohexan și mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de n -hexan și de obicei mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de apă. După cum reiese evident din formula de mai sus, prezentul zeolit este preparat aproape lipsit de cationi de Na. De aceea, el se poate întrebuinta drept catalizator de alchilare cu activitate acidă fără o etapă de schimb ionic. În măsura în care se dorește însă, cationii inițiali de sodiu din materialul astfel sintetizat pot fi înlocuiți conform tehnicilor bine cunoscute de specialiști, cel puțin în parte, prin schimb ionic cu alți cationi. Cationii înlocuitori preferați sunt ionii metalici, ionii de hidrogen precursorii de hidrogen, de exemplu amoniu și amestecuri ale acestora. Cationii deosebit de preferați sunt aceia care conferă activitatea de catalizator pentru alchilare. Aceștia sunt hidrogenul, metalele pământurilor rare și metalele din grupa IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB și VIII ale Tabelului periodic al elementelor.

Înainte de a fi întrebuintat drept catalizator de alchilare, zeolitul trebuie să fie supus tratamentului termic pentru a îndepărta parțial sau total componentele organice conținute în el.

Catalizatorul de alchilare zeolit întrebuintat în această invenție poate fi de asemenea, folosit în combinație intimă cu o componentă de hidrogenare cum ar fi tungsten, vanadiu, molibden, reniu, nichel, cobalt, crom, mangan sau un metal nobil cum este platina sau paladiul dacă trebuie să se realizeze o funcție de hidrogenare-dehidrogenare. Această componentă poate fi introdusă în

compoziția catalizatorului pe calea cocristalizării, prin schimb în compoziție, în măsura în care în structura sa există un element din grupa IIIA, de exemplu, aluminiu, prin impregnarea în catalizator sau prin amestecarea intimă fizică cu aceasta. Această componentă poate fi impregnată în, sau pe zeolit cum ar fi, de exemplu, în cazul platinei, prin tratarea zeolitului cu o soluție care conține un ion ce conține platină. Astfel, compușii de platină corespunzători pentru acest scop sunt acidul cloroplatinic, clorura platinoasă și diferiți compuși care conțin complexul aminoplatină.

Înainte de întrebuințarea sa în procedeul de alchilare din prezenta invenție, cristalele prezentului zeolit trebuie să fie deshidratate, cel puțin parțial. Aceasta se poate face prin încălzirea zeolitului la o temperatură în intervalul de la 200°C până la 595°C, într-o atmosferă cum este aerul, azotul,

etc. și la presiune atmosferică, subatmosferică sau supraatmosferică timp de 30 min., până la 48 h. Deshidratarea se poate realiza de asemenea, la temperatura camerei prin așezarea materialului cristalin în vid, dar este necesar mai mult timp pentru a obține un grad de deshidratare suficient.

Zeolitul întrebuințat în prezentul procedeu poate fi preparat dintr-un amestec de reacție care conține sursele de metal alcalin sau alcalinopământos(M), de exemplu, sodiu sau potasiu în formă de cation, un oxid de metal trivalent, X, de exemplu, aluminiu, un oxid de element tetravalent Y, de exemplu, siliciu, un agent organic (R) de direcționare, hexametenimină și apă, acest amestec de reacție având o compoziție, exprimată în rapoarturile molare între oxizi, cuprinsă în următoarele limite:

Reactanții	Obișnuiți	Preferat
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

Într-o metodă de sinteză preferată, reactantul YO_2 conține o cantitate substanțială de YO_2 solid, de exemplu, cel puțin circa 30% în greutate YO_2 solid. Când YO_2 este silice, utilizarea unei surse de silice care conține cel puțin aproximativ 30% în greutate silice solidă, de exemplu, Ultrasil (o silice precipitată, uscată prin pulverizare) care conține 90% în greutate silice) sau HiSil (o silice precipitată hidratată care conține 87% în greutate silice, 6% în greutate apă liberă și 4,5% în greutate apă legată de hidratare și are o mărime a particulelor de 0,02 μ) favorizează formarea cristalelor din amestecul de mai sus. Dacă se întrebuințează o altă sursă de

siliciu, de exemplu Q-Brand (un silicat de sodiu care conține 28,8% în greutate SiO_2 , 8,9% în greutate Na_2O și 62,3% în greutate apă), prin cristalizare se obține puțin din zeolitul dorit sau deloc și se pot produce faze de impurități de alte structuri cristaline, de exemplu, ZSM-12. De aceea, de preferință sursa de YO_2 , de exemplu silicea, conține cel puțin 30% în greutate YO_2 solid, de exemplu, silice și mai preferabil cel puțin 40% în greutate YO_2 solid, de exemplu, silice.

Cristalizarea zeolitului dorit se poate efectua în condiții statice sau sub agitare într-un vas de reacție corespunzător, cum sunt de exemplu borcanele de polipropilenă sau autoclavele captușite

cu teflon sau din oțel inoxidabil.,
Cristalizarea se realizează în general, la
temperatura de 80°C până la 225°C,
timp de 25 h până la 60 zile. De aceea,
cristalele se separă din lichid și se
recuperează.

Cristalizarea este facilitată de
prezența a cel puțin 0,01%, de preferință
0,10% și mai preferabil 1%, cristale de
însămânțare față de cantitatea totală de
produs cristalin.

Înainte de utilizarea în procedeul
din prezenta invenție, zeolitul obișnuit se
combină, de preferință, cu un alt material
care este rezistent la temperaturile și la
celelalte condiții din procedeul de
alchilare, conform invenției. Printre
acestea sunt materiale active și inactive
și zeoliți sintetici sau existenți în natură
precum și materiale anorganice cum sunt
argilele, silicea și/sau oxizii metalici cum
este alumina. Aceasta din urmă poate fi
naturală sau sub formă de precipitate
gelatinoase sau de geluri, inclusiv
amestecuri de silice și oxizi metalici.
Utilizarea unui material împreună cu
zeolitul din invenție, adică combinat cu
aceasta sau prezent în timpul sintezei
sale, care este el însuși activ din punct
de vedere catalitic poate schimba
conversia și/sau selectivitatea catali-
zatorului. Materialele inactive folosesc
adecvat ca diluanți pentru a regla
mărima conversiei astfel, încât
produsele de alchilare să poată fi obținute
economic și ordonat fără întrebuintarea
altor mijloace de reglare a vitezei de
reacție. Aceste materiale se pot
încorpora în argilele existente în natură,
de exemplu bentonită și caolin, pentru a
îmbunătăți rezistența la sfărâmare a
catalizatorului în condițiile de lucru la
alchilarea industrială. Aceste materiale,
adică argilele oxizii, etc., funcționează ca
lianți ai catalizatorului. Este de dorit să se
realizeze un catalizator care are o
rezistență la sfărâmare bună pentru că,
în timpul utilizării în industrie, este
necesar să se evite sfărâmarea
catalizatorului în materiale pulverulente.
Acești lianți ai argilelor s-au întrebuintat
în mod normal numai în scopul
îmbunătățirii rezistenței la sfărâmare a

catalizatorului.

Argilele existente în natură care se
pot amesteca cu zeolitul instant sunt din
familia montmorillonitului, familia caoli-
nurilor, familii în care sunt sub-
bentonitele, și caolinurile cunoscute în
mod obișnuit sub numele de argile Dixie,
McNamae, Georgia și Florida sau altele în
care componenta minerală principală
este haloisitul, caolinitul dickitul, nacritul
sau anauxitul. Aceste argile se pot
întrebuința în stare brută așa cum au
fost scoase din mină, sau se supun mai
întâi unei calcinări, unui tratament acid
sau unei modificări chimice. Lianții utili
pentru amestecarea cu zeolitul sunt și
oxizii anorganici, în special alumina.

Pe lângă materialele de mai sus,
zeolitul, conform invenției, poate fi
combinat cu un material cu matrice
poroasă cum este silice-alumină, silice-
oxid de magneziu, silice oxid de zirconiu,
silice-oxid de toriu, silice-oxid de beriliu,
silice-oxid de titan precum și compoziții
ternare cum sunt silice-alumină-oxid de
toriu, silice-alumină-oxid de zirconiu,
silice-alumină-oxid de magneziu și silice-oxid de
magneziu-oxid de zirconiu. Poate fi, de
asemenea, avantajos ca cel puțin o parte
din materialele matrice de mai sus să se
realizeze în formă coloidală, pentru a
ușura extruderea componentei (telor)
catalitice legate.

Proporțiile relative ale zeolitului și
matricei din oxid anorganic variază mult,
componenta zeolit fiind între 1 și 90% în
greutate, mai obișnuit, în special, când
compozitul este fabricat sub formă de
bile mici, în intervalul de la 2 la 80% în
greutate din compozit.

Stabilitatea catalizatorului de
alchilare, conform invenției, poate fi
mărită prin tratare cu abur, ceea ce se
realizează convenabil prin contactarea
zeolitului cu abur 5 ... 100% la o
temperatură de cel puțin 300°C (de
preferință 300 ... 650°C) timp de cel
puțin o oră (de preferință 1 ... 200 h) la
o presiune de 101 - 2.500 kPa. Într-o
realizare mai concretă, catalizatorul
poate fi tratat cu 75 ... 100% abur, la
315 ... 540°C și presiunea atmosferică
timp de 1 ... 25 h.

Procedeul de alchilare din prezenta invenție se efectuează în general la o temperatură de la 0 la 500°C, de preferință de la 50°C până la 400°C, cel mai preferabil fiind de la 100°C la 350°C; la o presiune între 20 și 25350 kPa (0,2 până la 250 at), de preferință 100 până la 2550 kPa (1 până la 25 at); raportul molar între compusul aromatic de alchilat și agentul alchilant este de 0,1 : 1 până la 50 : 1 de preferință 0,5 : 1 până la 10 : 1, și la o viteză spațială orară a cantității de materii prime (WHSV) de 0,1 până la 500, de preferință de la 0,5 până la 100, aceasta din urmă fiind raportată la greutatea totală a catalizatorului activ (și a liantului dacă este prezent).

Procedeul de alchilare, conform invenției, se poate efectua lucrând în formă de șarje, semicontinuu sau continuu, cu utilizarea unui sistem catalitic cu pat fix, fluidizat sau mobil.

Procedeul, conform invenției, prin catalizatorul de alchilare utilizat, catalizator care este foarte activ, prezintă o selectivitate îmbunătățită.

În continuare, se dau exemple de realizare a procedurii, conform invenției, în legătură și cu fig. 1 10, care reprezintă:

- fig. 1 ... 5, diagramele de difracție a razelor X ale produselor cristaline calcinate din exemplele 1,3, 4, 5 și respectiv 7;

- fig. 6 ... 10, reprezentările grafice ale procedurii cu datele performanței lui referitoare la exemplul 15 prezentat mai jos.

În exemple, oriunde sunt prezentate date de sorbție pentru comparație cu capacitățile de sorbție a apei, ciclohexanului și/sau a *n*-hexanului, ele sunt valori ale absorbției la echilibru determinate cum se arată mai jos.

O probă cântărită de material adsorbant calcinat se contactează cu vaporii puri ai adsorbatului dorit într-o cameră de adsorbție, evacuată la mai puțin de 1 mm Hg și contactată cu 1,6 kPa (12 torr) vaporii de apă sau 5,8 kPa (40 torr) *n*-hexan, 5,3 kPa (40 torr) *n*-

hexan sau 5,3 kPa (40 torr) vaporii de ciclohexan, presiuni care sunt mai mici decât presiunea de echilibru vaporii-lichid a adsorbatelor respective la 90°C. Presiunea se menține constantă (în limita aproximativă de $\pm 0,5$ mm Hg) prin adăugarea controlată de vaporii de adsorbat cu ajutorul unui manostat în timpul perioadei de adsorbție, care nu depășește 8 h. Pe măsură ce adsorbatul este adsorbit de zeolit, scăderea de presiune determină monostatul să deschidă un robinet prin care se admit mai mulți vaporii de adsorbat în cameră, pentru a restabili presiunile reglate de mai sus. Sorbția este completă atunci când schimbarea de presiune nu mai este semnificativă pentru a activa manostatul. Creșterea în greutate calculată este considerată capacitatea de adsorbție a probei în g/100 g adsorbant calcinat. Zeolitul întrebunțat în procedeul din prezenta invenție are întotdeauna valorile adsorbției la echilibru mai mare de 4,5% în greutate, de obținere mai mari de 7% în greutate pentru vaporii de ciclohexan și mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de *n*-hexan și de obicei mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de apă.

Când se examinează valoarea Alfa, se observă că această valoare Alfa este o indicație aproximativă a activității de cracare catalitică a catalizatorului comparat cu un catalizator standard și se dă constanta vitezei relative (viteza de conversie a *n*-hexanului per volum de catalizator per unitate de timp). Se bazează pe activitatea unui catalizator de cracare silico-alumină foarte activ la care se ia un Alfa de 1 (constanta de viteză = 0,016 sec⁻¹). Testul Alfa care s-a întrebunțat aici este descris în J.Catalysis, 61, pag. 390-396 (1980).

Exemplul 1. O parte de aluminat de sodiu (43,3% Al₂O₃, 32,2% Na₂O, 23,6% apă), se dizolvă într-o soluție care conține o parte de soluție NaOH 30% și 105,13 părți apă. La aceasta se adaugă 4,30 părți hexametilamină, soluția obținută se adaugă la 8,55 părți Ultrasil o silice precipitată, uscată prin

pulverizare (aproximativ 90% SiO₂).

Amestecul de reacție are următoarea compoziție în rapoarturi molare: SiO₂/Al₂O₃ = 30,0; OH/SiO₂ = 0,18; H₂O/SiO₂ = 44,9; Na/SiO₂ = 0,18; R/SiO₂ = 0,35 unde, R este hexametilimină.

Amestecul se cristalizează într-un reactor din oțel inoxidabil sub agitare, la 150°C, timp de 7 zile. Produsul cristalin se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 120°C. După o calcinare de 20 h la 538°C, diagrama de difracție a razelor X conține liniile principale enumerate în tabelul 5. În fig. 1 este redată diagrama difracției razelor X a produsului calcinat.

Capacitățile de sorbție ale materialului calcinat măsurate sunt următoarele: H₂O 15,2% în greutate, ciclohexan 14,6% în greutate și *n*-hexan 16,7% în greutate.

Aria suprafeței materialului cristalin calcinat este măsurată ca fiind de 494 m²/g.

Compoziția chimică a materialului necalcinat este determinată ca fiind următoarea: 66,9% în greutate SiO₂; 5,40% în greutate Al₂O₃; 0,03% în greutate Na; 2,27% în greutate N; 76,3% în greutate cenușă. Raportul molar SiO₂/Al₂O₃ este de 21,1.

Tabelul 5

Gradele 2-teta	Distanța d interplanară (Å)	I/I ₀
2,80	31,55	25
4,02	21,98	10
7,10	12,15	96
7,95	11,12	47
10,00	8,85	51
12,90	6,86	11
14,34	6,18	42
14,72	6,02	15
15,90	5,57	20
17,81	4,98	5
20,20	4,40	20
20,91	4,25	5
21,59	4,12	20
21,92	4,06	13
22,67	3,92	30
23,70	3,75	13
24,97	3,57	15
25,01	5,56	20
26,00	3,43	100
26,69	3,31	14

continuare tabelul 5

27,75	3,21	15
28,52	3,13	10
29,01	3,08	5
29,71	3,01	5
31,61	2,830	5
32,21	2,779	5
33,35	2,687	5
34,61	2,592	5

Exemplul 2 . O porție din produsul cristalin din exemplul 1 se testează prin testul Alfa și i se găsește valoarea Alfa de 224.

Exemplul 3 - 5 . Se prepară trei amestecuri de reacție de sinteză separate cu compozițiile indicate în tabelul 6. Amestecurile se prepară cu aluminat de sodiu, hidroxid de sodiu, Ultrasil, hexametenimină (R) și apă. Amestecurile se mențin la 150°C, 143°C și respectiv 150°C, timp de 7, 8 și respectiv 6 zile în autoclave din oțel inoxidabil la presiune autogenă. Solidele

10 se separă de orice componente nereacționate prin filtrare și apoi se spală cu apă, după care se usucă la 120°C. Cristalele de produs se supun difracției de raze X, sorbției, măsurării ariei suprafeței și analizelor chimice. 15 Rezultatele sorbției, ariei suprafeței și analizelor chimice sunt prezentate în tabelul 6 și diagramele de difracție a razelor X sunt prezentate în fig. 2, 3 și 20 respectiv 4. Măsurătorile pentru sorbție și aria suprafeței se face pe produsul calcinat.

Tabelul 6

Caracteristici	Exemplul		
	3	4	5
Amestecul de sinteză, rapoarturi solare:			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30,0	30,00	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
Compoziția produsului, % în greutate			
SiO ₂	64,3	68,5	74,3
Al ₂ O ₃	4,85	5,58	4,87
Na	0,08	0,05	0,01
N	2,40	2,33	2,12
Cenușă	77,1	77,3	78,2
Raport molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃			
Adsorbție, % în greutate			
H ₂ O	14,9	13,6	14,6
ciclohexan	12,5	12,2	13,6
n-hexan	14,6	16,2	19,0
Aria suprafeței, m ² /g	481	492	487

Exemplul 6. Cantitățile de produse cristaline silicați calcinați (538°C, timp de 3 h) din exemplele 3, 4 și 5 au fost supuse testului Alfa și s-au găsit valorile Alfa de 227, 180 și respectiv 187.

Exemplul 7. Pentru a demonstra o altă preparare a prezentului zeolit, 4,49 părți hexametilenimină se adaugă la o soluție care conține 1 parte aluminat de sodiu, 1 parte soluție NaOH 50% și 44,19 părți apă. La soluția obținută se

adaugă 8,54 părți silice Ultrasil. Amestecul se cristalizează sub agitare, la 145°C, timp de 59 h și produsul obținut se spală cu apă și se usucă la 120°C.

Diagrama difracției razelor X a cristalelor de produs uscat este prezentată în fig. 5 și demonstrează că produsul este materialul cristalin, conform invenției. Rezultatele privind compoziția chimică a produsului, aria suprafeței sale și analizele de adsorbție sunt arătate în tabelul 7.

Tabelul 7

Compoziția produsului (necalcinat)	
C	12,1% în greutate
N	1,98% în greutate
Na	640 ppm
Al ₂ O ₃	5,0% în greutate
SiO ₂	74,9% în greutate
Raport în moli SiO ₂ /Al ₂ O ₃	25,4
Adsorbția, % în greutate ciclohexan	9,1
n-hexan	14,9
apă	16,8
Aria suprafeței, m ² /g	479

Exemplul 8. 25 g produs cristalin solid din exemplul 7 se calcinează într-o atmosferă de azot la 538°C, timp de 5 h, apoi se purjează cu oxigen gazos 5% (restul azot) alte 16 h la 538°C.

Probe individuale de 3 g din materialul calcinat se supun schimbului ionic cu 100 ml soluție de TEABr 0,1 N, TPABr și LaCl₃ separat. Fiecare schimb

ionic se efectuează la temperatura camerei timp de 24 h și se repetă de 3 ori. Probele supuse schimbului se colectează prin filtrare, se spală cu apă pentru a se îndepărta complet halogenura și se usucă. Compozițiile probelor schimbate sunt prezentate mai jos, demonstrând capacitatea de schimb a silicatului cristalin, conform invenției, față de diferiți ioni.

Ionii de schimb Compoziția ionică % în greutate	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

Exemplul 9 . Proba schimbată cu La din exemplul 8 se trece prin sita de 14 până la 25 mesh și apoi se calcinează în aer la 538°C, timp de 3 h. Materialul calcinat are valoarea Alfa 173.

Exemplul 10 . Proba calcinată schimbată cu La din exemplul 9 se tratează cu abur la 649°C, în abur 100%, timp de 2 h. Proba tratată are o valoare Alfa de 22, demonstrând că zeolitul are o stabilitate foarte bună după tratamentul hidrotermic sever.

Exemplul 11 . Acest exemplu ilustrează prepararea prezentului zeolit în care X din formula generală de mai sus este bor, 2559 părți acid boric se adaugă la o soluție care conține 1 parte soluție de KOH 45% și 42,96 părți apă. La aceasta se adaugă 8,56 părți silice Ultrasil și amestecul se omogenizează minuțios. La acest amestec se adaugă o cantitate de 3,88 părți hexametenimină.

Amestecul de reacție are următoarea compoziție în rapoarturi molare : $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 6,1$; $\text{CH}/\text{SiO}_2 = 0,06$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 19,0$; $\text{K}/\text{SiO}_2 = 0,06$; $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,30$ în care, R este hexametenimină.

Amestecul se cristalizează într-un reactor din oțel inoxidabil sub agitare, la 150°C timp de 8 zile. Produsul cristalin se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 120°C. O porție din produs se calcinează timp de 6 h la 540°C și se constată că are următoarele capacități de adsorbție: apă (12 torr) 11,7% în greutate; ciclohexan (40 torr), 7,5% în greutate; n-hexan (40 torr) 11,4% în greutate; Aria suprafeței materialului cristalin calcinat măsurată prin BET este 405 m²/g.

Compoziția chimică a materialului necalcinat este determinată ca fiind următoarea: N 1,94% în greutate; Na 175 ppm; K 0,60 % în greutate; bor 1,04% în greutate; Al₂O₃ 920 ppm; SiO₂ 75,9% în greutate; cenușă 74,11% în greutate; raportul molar SiO₂/Al₂O₃ este de 1406 și raportul molar SiO₂/(Al+B)₂O₃ este de 25,8.

Exemplul 12 . O porție de produs cristalin calcinat din exemplul 11 se tratează cu clorură de amoniu și se

calcinează din nou. Produsul cristalin final este testat prin testul Alfa și se constată că are valoarea Alfa de 1.

Exemplul 13 . Acest exemplu ilustrează o altă preparare a zeolitului în care, X din formula generală de mai sus este bor, 2,25 părți acid boric se adaugă la o soluție de 1 parte soluție NaOH 50% și 73,89 părți apă. Acestei soluții i se adaugă 15,29 părți silice HiSil și apoi 6,69 părți hexametenimină. Amestecul de reacție are următoarea compoziție în rapoarturi molare: $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 12,3$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,056$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 18,6$; $\text{K}/\text{SiO}_2 = 0,056$; $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,30$ în care, R este hexametenimină.

Amestecul se cristalizează într-un reactor din oțel inoxidabil, sub agitare, la 300°C, timp de 9 zile. Produsul cristalin se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 120°C. Se măsoară capacitățile de adsorbție ale materialului calcinat (6 h la 540°C); apă (12 torr), 14,4% în greutate; ciclohexan (40 torr) 4,6% în greutate; n-hexan (40 torr) 14,0% în greutate. Aria suprafeței materialului cristalin calcinat măsurată este de 438 m²/g.

Compoziția chimică a materialului necalcinat se determină ca fiind următoarea: 2,48% în greutate N; 0,06% în greutate Na; 0,83% în greutate bor; 0,50% în greutate Al₂O₃; 73,4% în greutate SiO₂; raportul molar SiO₂/(Al+B)₂O₃ este de 28,2.

Exemplul 14 . O porție din produsul cristalin calcinat din exemplul 13 se testează și se găsește că are valoare Alfa de 5.

Exemplul 15 . S-au efectuat experiențe comparative de îmbătrânire a catalizatorului pentru alchilarea benzenului cu propilenă, cu zeolitul din prezenta invenție și cu ZSM-12 în condițiile de procedeu de 17 ore⁻¹ viteza spațială orară în greutate a benzenului, raportul molar între benzen și propilenă de 3 la 1 și presiunea de 2170 kPa (300 psig).

Zeolitul din această invenție s-a preparat prin adăugarea a 4,49 părți greutate hexametenimină la un amestec care conține 1,00 parte aluminat de

sodiu, 1,00 parte NaOH 50%, 8,54 părți Ultrasil VN3 și 44,19 părți apă deionizată. Amestecul de reacție s-a încălzit la 143°C (290°F) și s-a agitat într-o autoclavă la această temperatură pentru cristalizare. După ce s-a realizat cristalizarea completă, majoritatea hexameteniminei s-a îndepărtat din autoclavă prin distilarea dirijată și cristalele de zeolit s-au separat din lichidul rămas prin filtrare, s-au spălat cu apă deionizată și s-au uscat.

O porție de cristale de zeolit se combină cu Al₂O₃ pentru a forma un amestec de 65 părți în greutate zeolit și 35 părți Al₂O₃. La acest amestec se adaugă apă pentru a permite catalizatorului obținut să se formeze în extrudate. Catalizatorul este activat prin calcinare în azot la 540°C (1000°F), urmată de schimb ionic cu azotat de amoniu apos și calcinare în aer la 540°C (1000°F).

Fig. 6 arată temperatura necesară pentru a menține conversia completă a propilenei. La 130°C, zeolitul, conform invenției, nu îmbătrânește în decurs de 270 h de funcționare în condițiile reacției izotermice.

Selectivitatea pentru izopropilbenzeni (IPBs) a zeolitului, conform invenției, și a ZSM-12 sunt arătate în fig. 7 și respectiv 8. Folosind prezentul zeolit, selectivitatea globală pentru IPBs este de aproximativ 100% în comparație cu 90% când se folosește ZSM-12 în condiții de conversie completă a propilenei. Aceasta precum și datele cromatografice arată că propilena se oligomerizează pe ZSM-12 conducând la o selectivitate mai mică IPB.

Datele reprezentate în graficul din fig. 9 arată că zeolitul, conform invenției, este mai activ pentru formarea diizopropilbenzenilor (DIPB) decât ZSM-12. Astfel, când se alchilează benzenul cu propilenă, 10% din produse obținute pe prezentul zeolit sunt DIPBs, în special, izomerii *meta* și *para*. În fig. 9 se arată că randamentul de *para*-DIPBs este mai mare pe prezentul zeolit (circa 5% în greutate din totalul hidrocarburii produse)

decât pe ZSM-12 (circa 4%). DIPBs sunt intermediari în producerea dihidroxibenzenilor cum este hidrochinona (*p*-) și rezorcina (*m*-), ambele având importante utilizări industriale.

În fig. 10 se arată raportul între *n*-propilbenzen și cumen în produse de reacție peste ZSM-12 și peste zeolitul, conform invenției, care variază cu temperatura de reacție. După 270 h de reacție cu prezentul zeolit, raportul între *n*-propilbenzen și cumen rămâne aproximativ constant la 160 ppm. Aceasta se compară cu un nivel de 700 ppm în cazul ZSM-12 în aceeași condiție de conversie de 98% a propilenei, dar la o temperatură mai ridicată.

Exemplul 16. Acest exemplu ilustrează alchilarea cumenului cu propilenă în prezența zeolitului conform invenției pentru a se obține diizopropilbenzeni (DIPBs). Condițiile reacției de alchilare sunt 2170 kPa (300 psig), 150°C și raportul molar între cumen și propilenă de 1:1. Se atinge o conversie de 81% a cumenului în produs alchilat. DIPBs cuprins 84% din acest alchilat, iar restul reprezintă triizopropilbenzen (TIPB). Diizopropilbenzenii sunt 65% *para*, 34% *meta* și 1% *orto*.

Exemplul 17. Acest exemplu demonstrează alchilarea fenolului cu *alfa* olefine C₁₄ peste prezentul zeolit pentru a se obține un amestec de fenoli alchilați. Alchilarea se efectuează într-o autoclavă de 1 l folosind 400 g (2,02 moli) olefină, 95 g (1,01 moli) fenol și 38 g catalizator, liantul fiind 65% în greutate MCM-22/35% în greutate Al₂O₃. Timpul de reacție este de 6 h la 177°C (350°F) sub azot 1860 kPa (400 psig).

Analiza produsului arată prezența *mono*-, *di*- și *tri*-tetradecilfenolilor.

Exemplul 18. Acest exemplu prezintă alchilarea benzenului cu 1-dodecenă întrebuintând fiecare din cei doi catalizatori cunoscuți, de alchilare și anume acidul Lewis AlCl₃ și zeolitul Beta, aceștia fiind descriși în Brevetul US nr. 4301316. Distribuțiile izomerilor sunt arătate în tabelul 8 care urmează.

Distribuția izomerilor de alchilare cu 1-dodecenă, % în greutate

Tabelul 8

Alchilbenzen izomer	$AlCl_3$	Zeolit Beta
2	30	57
3	19	18
4	17	10
5	17	7
6	17	8

Compoziția amestecului de dodecilbenzeni este întrucâtva dependentă de catalizatorul acid întrebuintat. S-a relatat că acidul sulfuric conduce la 41% în greutate 2-dodecilbenzen, în timp ce HF produce numai 20% în greutate. Rezultate asemănătoare se pot arăta pentru alte alchilări întrebuintând agenți de alchilare relativ mari, adică C_{6+} .

Exemplul 19. Acest exemplu prezintă alchilarea benzenului cu olefină

10 *alfa*- C_{14} (Neodone-14) de la Shell) pe zeolitul din această invenție (produs conform cu exemplul 15) și separat pe zeolitul Beta. Alchilarea se realizează într-o autoclavă de 1 l folosind 400 g (2,02 moli) olefină. 79 g (1,01 moli) benzen și 38 g catalizator. Timpul de reacție este de 6 h la 204°C (400°F) sub azot la 2660 MPa. Distribuția izomerilor este arătată în tabelul 9 care urmează.

Distribuția izomerilor de alchilare, % în greutate

Tabelul 9

Alchilbenzen izomer	Zeolit, conform invenției	Zeolit, Beta
2	59,2	54,7
3	36,5	20,5
4	2,5	9,4
5	0,9	5,8
6	0,4	5,3
7	0,5	5,5

Așa cum arată datele din exemplele 18 și 19, utilizarea zeolitelui, conform cu prezenta invenție, drept catalizator de alchilare conduce la un procentaj semnificativ mai ridicat de produs alchilat al unei serii de izomeri 2- și 3-alkil decât un acid Lewis cunoscut sau zeolitul Beta, folosiți drept catalizatori de alchilare în condiții identice sau similare.

Produsele de alchilare care au catene laterale alchil de aproximativ 8

35 până la 16 atomi de carbon sunt deosebit de folositoare ca intermediari pentru producerea detergentilor sintetici pe bază de alchilbensulfonat linear.

40 **Exemplul 20**. Doi catalizatori zeoliți diferiți, zeolitul din prezenta invenție preparat conform cu exemplul 15 și zeolitul Beta se utilizează în experiențe de alchilare separată, A și B, efectuate în condiții, în esență identice, pentru a se

obține materiale de bază pentru ungere. Fiecare compoziție catalitică conține 65% zeolit asociat cu 35% în greutate alumină.

Reacția de alchilare pentru fiecare experiență se efectuează într-o autoclavă de 1 l folosind 400 g (2,02 moli) *alfa*-olefină C₁₄ (Neodene 14 de la Shell), 79 g (1,01 moli) benzen (raportul molar între benzen și olefină de 5:1) cu 38 g

catalizator, la 204°C (400°F,) timp de 6 h, sub presiune de azot de 2860 kPa (400 psig).

În tabelul 10 de mai jos sunt arătate randamentul în ulei și proprietățile uleiului obținut din alchilările efectuate cu fiecare din zeoliții de mai sus.

Tabelul 10

Catalizator	Experiența A	Experiența B
	Din exemplul 15 din invenție	Beta
Randamentul în ulei, % în greutate	77,0	37,0
Proprietățile uleiului: temperatură de congelare punct de turbiditate KV la 40°C, cSt KV la 100°C, cSt VI	-51°C -39°C(-38°F) 12,59 3,151 113	-51°C(-60°F) -46°C(-50°F) 14,54 3,471 117

Prin analizele de cromatografie gazoasă și spectrografie de masă cu ionizarea câmpului (FIMS) se constată că uleiul sintetic produs de catalizatorul, conform invenției, conține un amestec de compuși *mono*- și *di*-alchilbenzen, 67% și respectiv 33% în greutate. Celălalt catalizator, adică zeolitul Beta, determină nu numai alchilarea la forma de *mono* și *di*-alchilbenzeni, ci și oligomerizarea C₁₄ pentru a forma olefine C₁₈. Pe lângă faptul că manifestă o selectivitate la alchilare unică, catalizatorul, conform invenției, este cu mult mai activ și produce o pastă de tip uleios din benzen alchilat cu punctele de congelare și de turbiditate foarte scăzute

în comparație cu cele ale zeolitului Beta.

Exemplul 21. Acest exemplu compară activitatea catalizatorului, conform invenției, cu aceea a zeolitului Beta în alchilarea naftalinei cu o *alfa*-olefină C₁₄. Reacția se realizează în condiții de procedeu similare cu cele din exemplul 20 utilizând un raport molar între *alfa*-olefină și naftalină de 0,5 : 1. Cantitatea de ulei din naftalină este de 0,5 : 1. Cantitatea de ulei din naftalina alchilată este de aproximativ 94% în greutate (randament) și produsul conține uleiuri sintetice care au predominat un amestec de *mono*, *di* și *tri*-alchilnaftaline cu proprietățile din tabelul 11 de mai jos.

Tabelul 11

Catalizator	Zeolitul, conform invenției
Randament de ulei % greutate	94
Proprietățile uleiului cu punct de congelare	-54°C [-65°F]
KV la 40°C, cSt	37,27
KV la 100°C, cSt	5,894
VI	100

Exemplul 22. Acest exemplu ilustrează, de asemenea, activitatea și selectivitatea foarte bune ale zeolitului, conform invenției, drept catalizator pentru alchilarea *alfa*-olefinelor C₁₄ cu alți

compuși aromatici cum este toluenul (exemplul 22 A) și xilenul (exemplul 22 B) în comparație cu benzenul (exemplul 22C) în condiții de procedeu similare (tabelul 12).

Tabelul 12

Exemplul nr.	22A	22B	22C
Compus aromatic	toluen	xilan	benzen
Olefine	C ₁₄	C ₁₄	C ₁₄
Raport molar C ₁₄ /compus aromatic	1	1	1
Randament de ulei % în greutate	88,6	73,0	92,0
Proprietățile uleiului: punct de congelare °C (°F)	<-54(<-65)	<-54(<-65)	-43 (-45)
Punct de turbiditate °C (°F)	-54(-65)	-47 (-52)	-42(-44)
KV la 40°C, cSt	9,408	16,13	7,651
KV la 100°C, cSt	2,505	3,393	2,263
VI	87	70	106

Exemplul 23. Acest exemplu 40 ilustrează un procedeu de alchilare, în conformitate cu prezenta invenție, care utilizează o materie primă olefinică obținută prin oligomerizarea 1-decenei 45 întrebuițând drept catalizator BF₃ promotat cu propanol. Catalizatorul întrebuițat este zeolitul din această invenție preparat ca în exemplul 15, inclusiv combinarea cu liantul Al₂O₃ și conversia la forma hidrogen. 50

1-Decena, BF₃ și propanolul se introduc într-un reactor pentru

oligomeriza 1-decenei. Produsul oligomerizat se spală mai întâi cu hidroxid de sodiu și apoi cu apă, înainte de separarea produselor ușoare din el prin distilare într-un aparat vidat. Apoi se utilizează 250 g oligomeri de 1-decenă, care conțin 33% în greutate olefină C₃₀, 52% în greutate olefină C₄₀ și 15% în greutate olefine C₅₀, pentru a alchila 78 g benzen, întrebuițând 22 g zeolit, conform invenției, drept catalizator. Reacția se efectuează la 2860 kPa (400 psig) azot și 204°C timp de 6 h.

După decantarea catalizatorului și separarea prin distilare a benzenului nereacționat, randamentul în ulei este de 88% în greutate, indicând că 12% în greutate din benzen s-a alchilat și s-a înglobat în structura scheletului de

oligomeri ai decenei. Acest lucru a fost confirmat apoi prin analiza IR. Proprietățile oligomerilor înainte și după alchilarea benzenului sunt arătate în tabelul 13.

Tabelul 13

Caracteristici	Reacție Oligomerizare	Alchilare
Proprietățile uleiului: punct de congelare °C(°F)	-54(-65)	-54(-65)
punct de turbiditate °C(°F)	-54(-65)	-54(-65)
KV la 40°C, cSt	25,73	33,03
KV la 100°C, cSt	5,225	6,039
VI	138	
Calitatea produsului: stabilitatea termică la 288°C (550°C) %		
scăderea viscozității	10,9	4,6
stabilitatea oxidativă B-10% creșterea vâscozității	120	80,6
DSC-II min la 180°C	5,0	10,5

Rezultatele arată că etapa de alchilare produce o pastă uleioasă sintetică care conține benzen cu proprietăți foarte bune ale produsului cum sunt punctele de congelare și de turbiditate foarte scăzută și indicele de viscozitate ridicat împreună cu caracteristici de solvabilitate a aditivului îmbunătățite precum și cu stabilitatea termică și oxidativă mărite.

Exemplul 24. Acest exemplu ilustrează procedeul de alchilare, coform invenției, realizat cu un produs oligomer al 1-decenei obținut cu un catalizator

Cr/SiO₂.

Astfel, 1-decena și Cr/SiO₂ se introduc în reactorul de oligomerizare, iar produsul obținut acolo se stripează sub vid și apoi este introdus într-un reactor de alchilare împreună cu benzenul.

Reacția de alchilare se realizează în condiții de procedeu identice cu cele din exemplul 23, dar folosind 500 g oligomeri de 1-decenă și 95 g benzen cu 36 g zeolit, conform invenției, drept catalizator. Proprietățile oligomerilor decenei înainte și după alchilare cu benzen sunt prezentate în tabelul 14.

Tabelul 14

Procedeul	Oligomerizare	Alchilare
Proprietățile uleiului: punct de congelare °C(°F)	-34 (-30)	-32 (-25)
punct de turbiditate °C(°F)	-54 (-65)	-54 (-30)
KV la 40°C, cSt	122,9	68,11
KV la 100°C cSt	18,33	11,60
Indicele de viscozitate VI	167	166

Exemplul 25. Lucrând asemănător cu exemplul 23, 400 g distilat cu 204-371°C (400 - 700°F) în proporție de 78% în greutate, preparat prin oligomerizarea olefinilor ușoare peste ZSM-5, se alchilează cu 115 g naftalină reprezentând 12% în greutate peste

catalizatorul, conform invenției. Randamentul uleiului obținut la 370°C+ (700°F+) este de 54% în greutate. Tabelul 15 arată proprietățile pastei oleioase de naftalină alchilată.

Tabelul 15

Caracteristici	Conversia olefinei la benzină și dietilat	Proces
		Alchilarea
Proprietăți: punct de congelare °C(°F)	-54(-65)	-18(0)
KV la 40°C, cSt	-	152,6
KV la 100°C, cSt	2,5	10,15
Distilare fracțiuni, °C(°F) IPB/5%	300/375(149/191)	636/679(336/359)
10/20%	435/467(224/242)	701/732(372/389)
30/40%	488/509(253/265)	754/776(401/413)
50%	529(276)	799(426)
60/70%	553/583(289/306)	825/856(441/458)
80/90%	622/679(328/354)	894/948(479/509)
95%	725(385)	990(532)

Revendicări

1. Procedeu pentru alchilarea compuşilor aromatici, prin aducerea în contact a compusului aromatic cu cel puțin un agent de alchilare la o temperatură de 0 ... 500°C, de preferință, 10 ... 350°C, la o presiune de 20 ... 25350 kPa (0,2 ... 250 atm), de preferință, la 100 ... 2550 kPa (1... 25 atm), la o viteză spațială orară în

40 greutate a compusului aromatic de 0,1 ... 500, de preferință, 0,5 ... 100 și la un raport molar al compusului aromatic alchilabil față de agentul de alchilare de 0,1 : 1 ... 50 : 1, de preferință, 0,5 : 1 până la 10 : 1 în prezența unui catalizator zeolitic, **caracterizat prin aceea că** zeolitul are o diagramă de difracție a razelor X incluzând următoarele valori:

50

RO 11184 B1

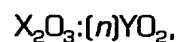
43

44

Distanța d interplanară (Å)	Intensitatea relativă I/I ₀ x 100
30,0 ± 2,2	0-40
22,1 ± 1,3	0-20
12,36 ± 0,4	20-100
11,03 ± 0,2	20-60
8,83 ± 0,14	20-100
6,86 ± 0,14	0-40
6,18 ± 0,12	20-100
6,00 ± 0,10	0-40
5,54 ± 0,10	0-40
4,92 ± 0,09	0-20
4,64 ± 0,08	0-20
4,41 ± 0,08	0-40
4,25 ± 0,08	0-20
4,10 ± 0,07	0-60
4,06 ± 0,07	0-60
3,91 ± 0,07	20-100
3,75 ± 0,06	0-40
3,56 ± 0,06	0-60
3,42 ± 0,06	60-100
3,30 ± 0,05	0-40
3,20 ± 0,05	0-40
3,14 ± 0,05	0,40
3,07 ± 0,05	0-20
2,99 ± 0,05	0-20
2,82 ± 0,05	0-20
2,78 ± 0,05	0-20
2,68 ± 0,05	0-20
2,59 ± 0,05	0-20

2. Procedeu, conform revendicării
1, caracterizat prin aceea că zeolitul
 are o compoziție reprezentată prin relația

molară:



în care n este cel puțin circa 10, X este

un element trivalent și Y este un element tetravalent.

3. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** X este aluminiu și Y este siliciu.

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** zeolitul are capacitate de adsorbție la echilibru mai mari decât 4,5% în greutate pentru vaporii de ciclohexan și mai mari decât 10% în greutate pentru vaporii de *n*-hexan.

5. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de alchilare cuprinde cel puțin o grupă alifatică nesaturată având 2 până la 5 atomi de carbon.

6. Procedeu, conform revendicării

1 și 5, **caracterizat prin aceea că** agentul de alchilare este propilena și compusul aromatic este benzenul și/sau cumenul.

7. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 5, **caracterizat prin aceea că** agentul de alchilare este etilena și compusul aromatic este benzenul.

8. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de alchilare cuprinde cel puțin un lanț alifatic având cel puțin 6 atomi de carbon.

9. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** compusul aromatic este o hidrocarbură sau un compus fenolic.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Ștefan Rodica**
 Examinator: **ing. Barbu Mara**

111184

(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 2/54

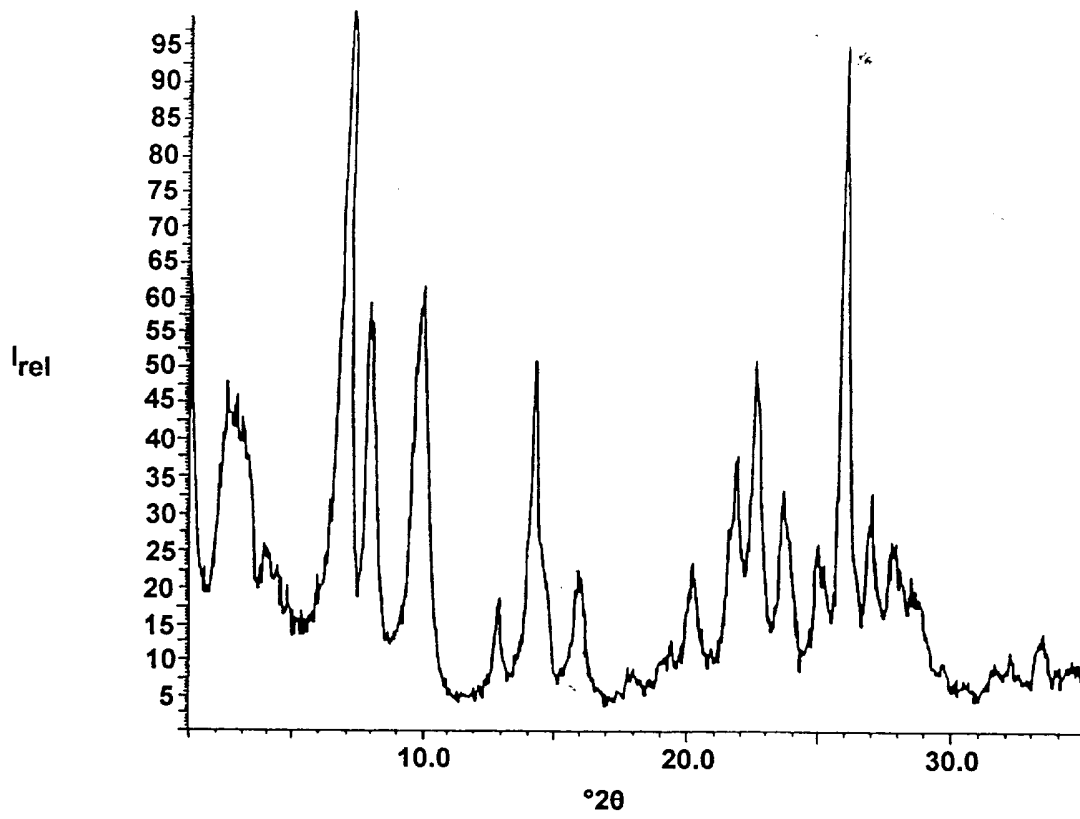


Fig. 1

111184

(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 2/54

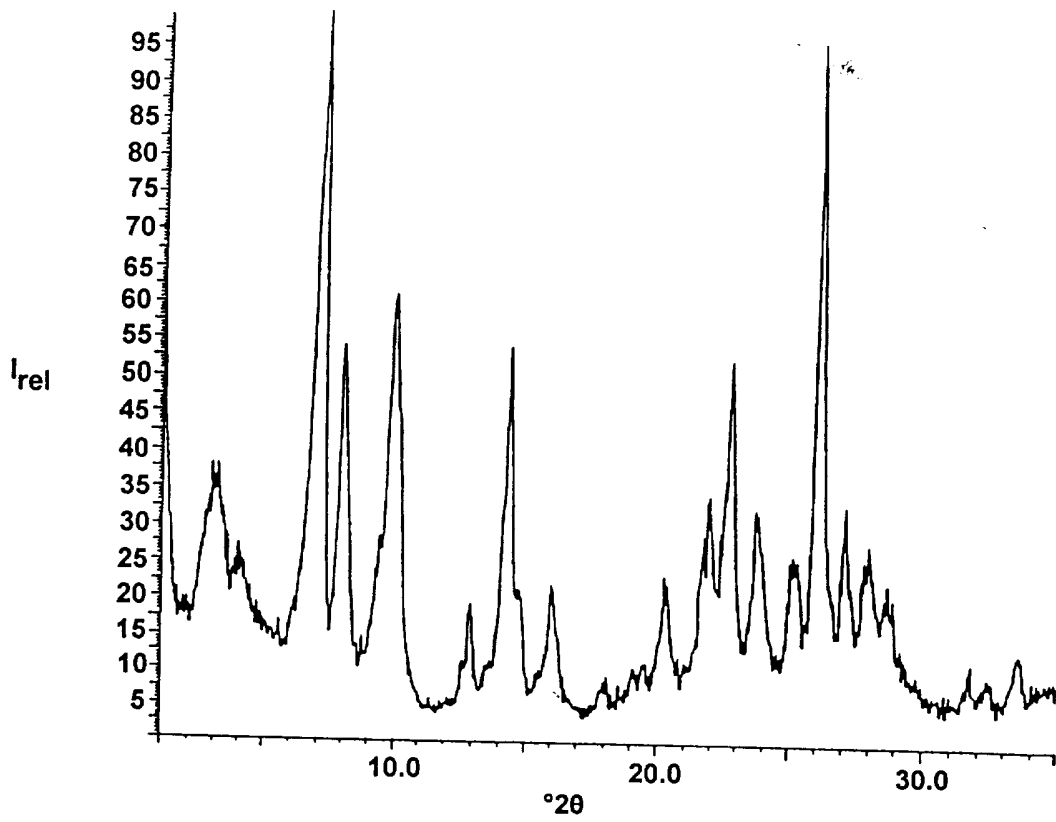


Fig. 2

111184

(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 2/54

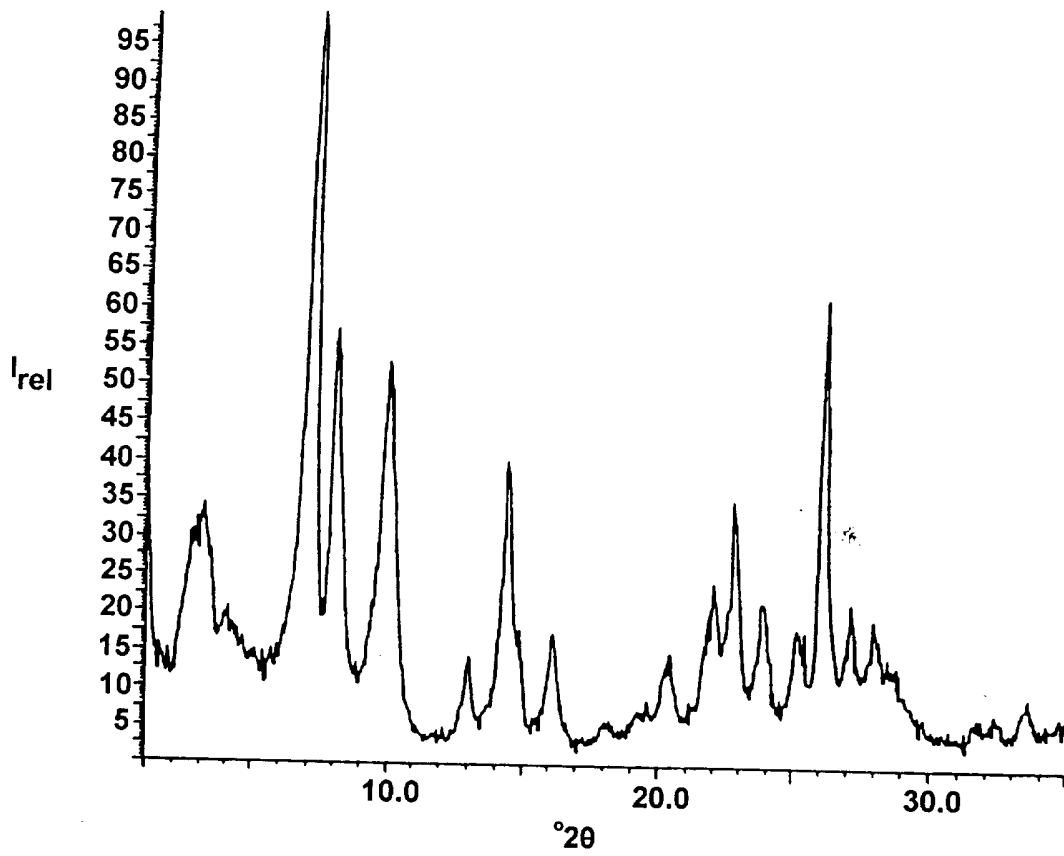


Fig. 3

111184

(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 2/54

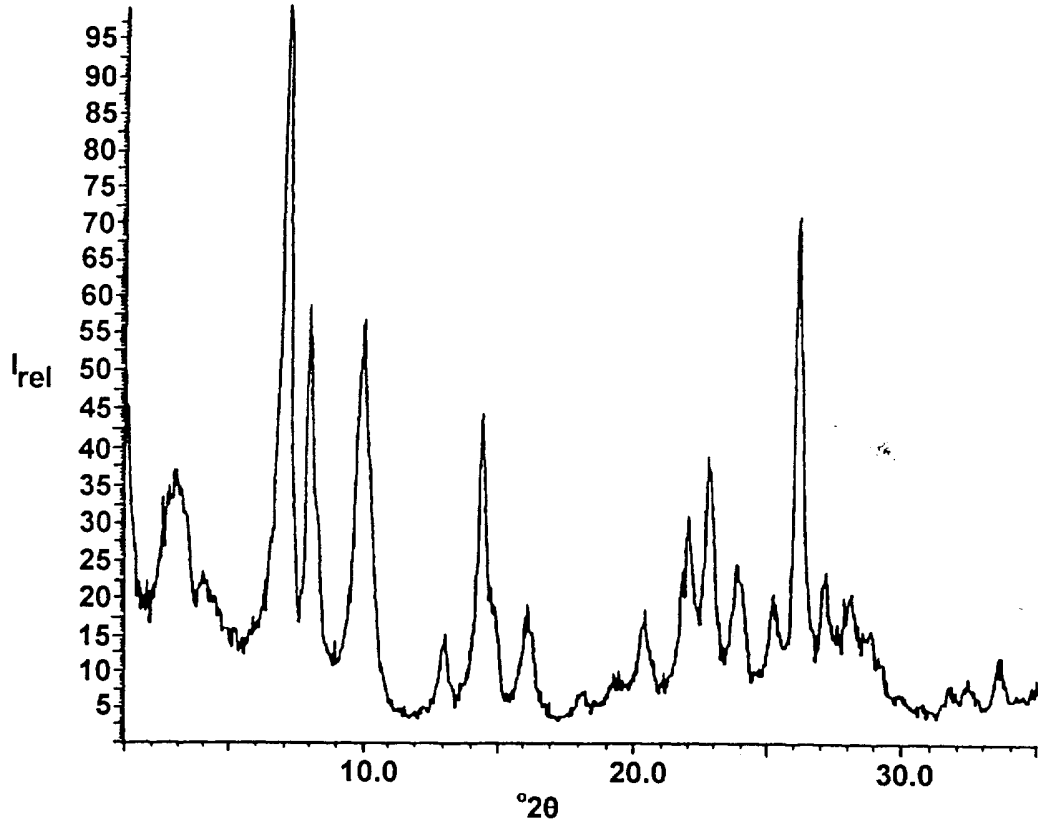


Fig. 4

111184

(51) Int.Cl.⁶ C 07 C 2/54

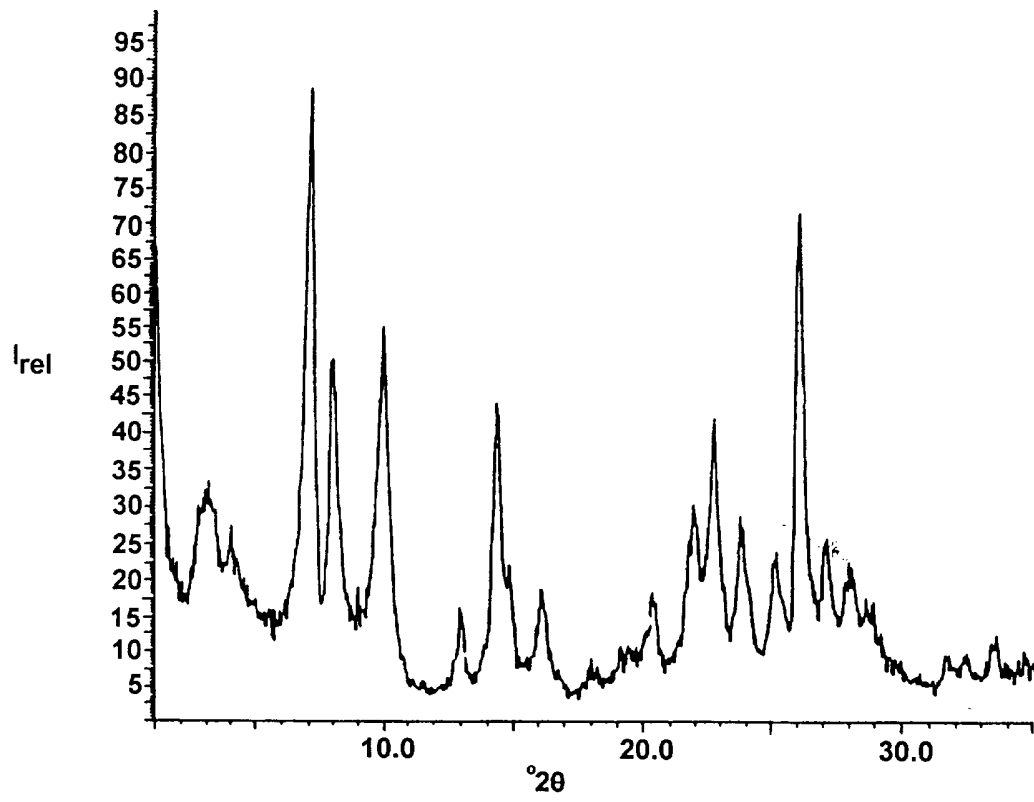


Fig. 5

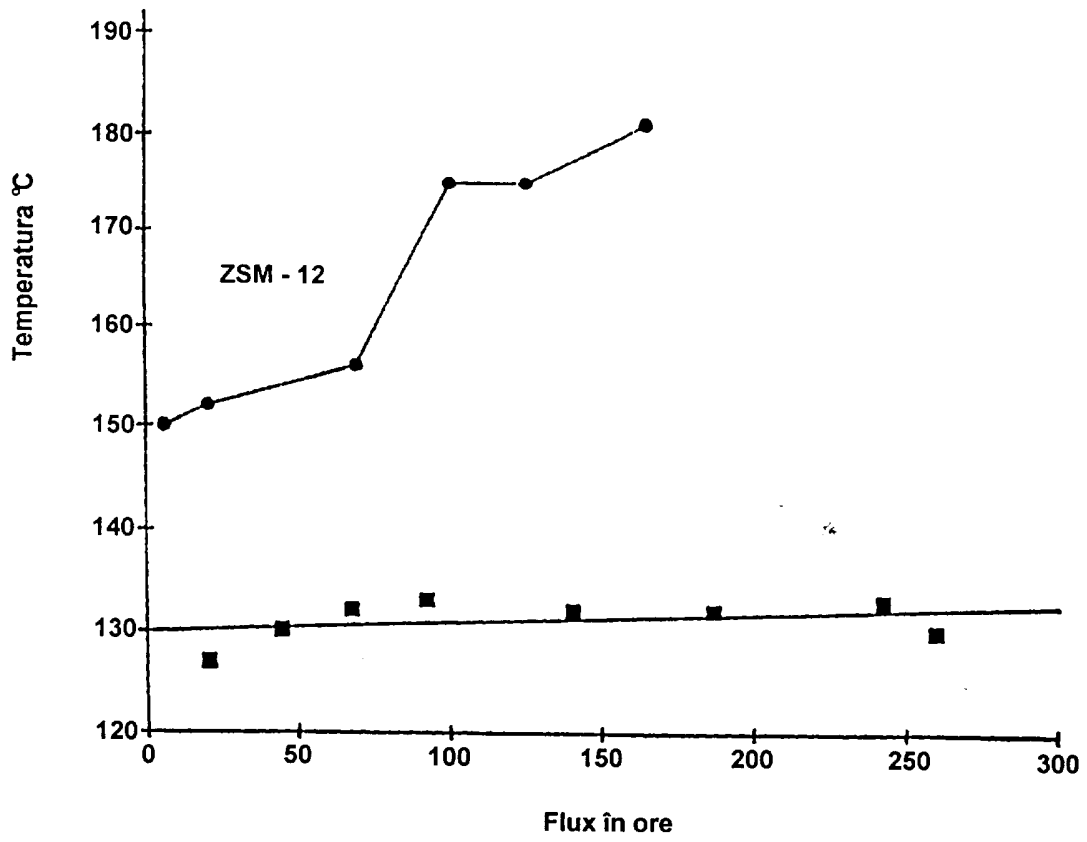


Fig. 6

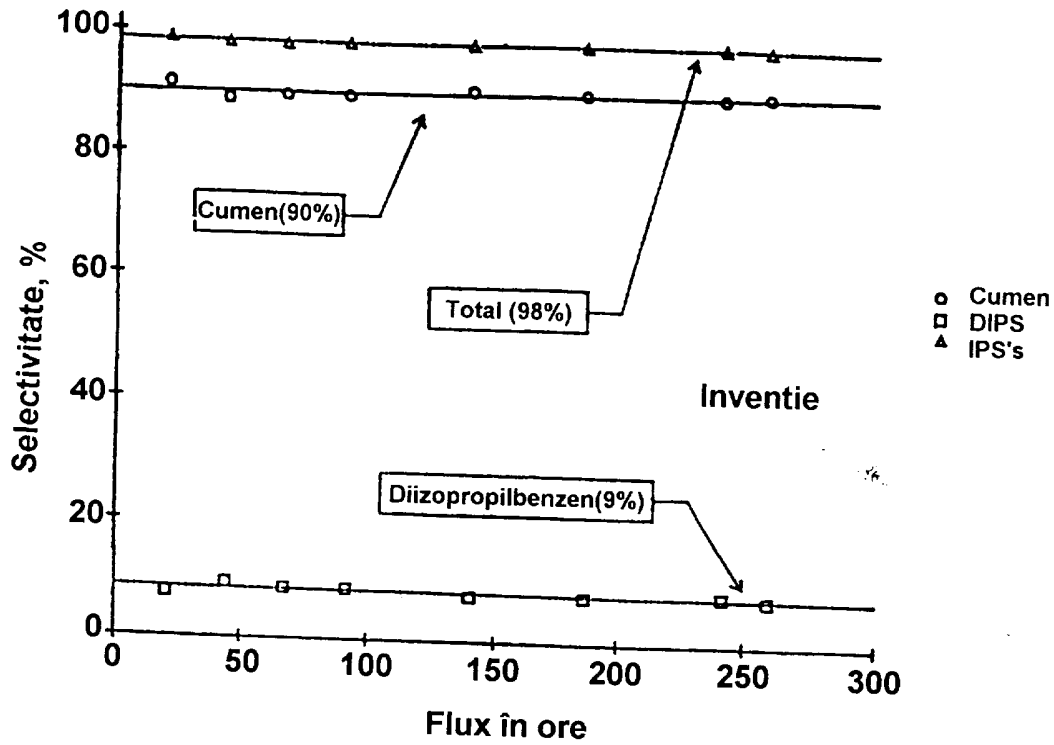


Fig. 7

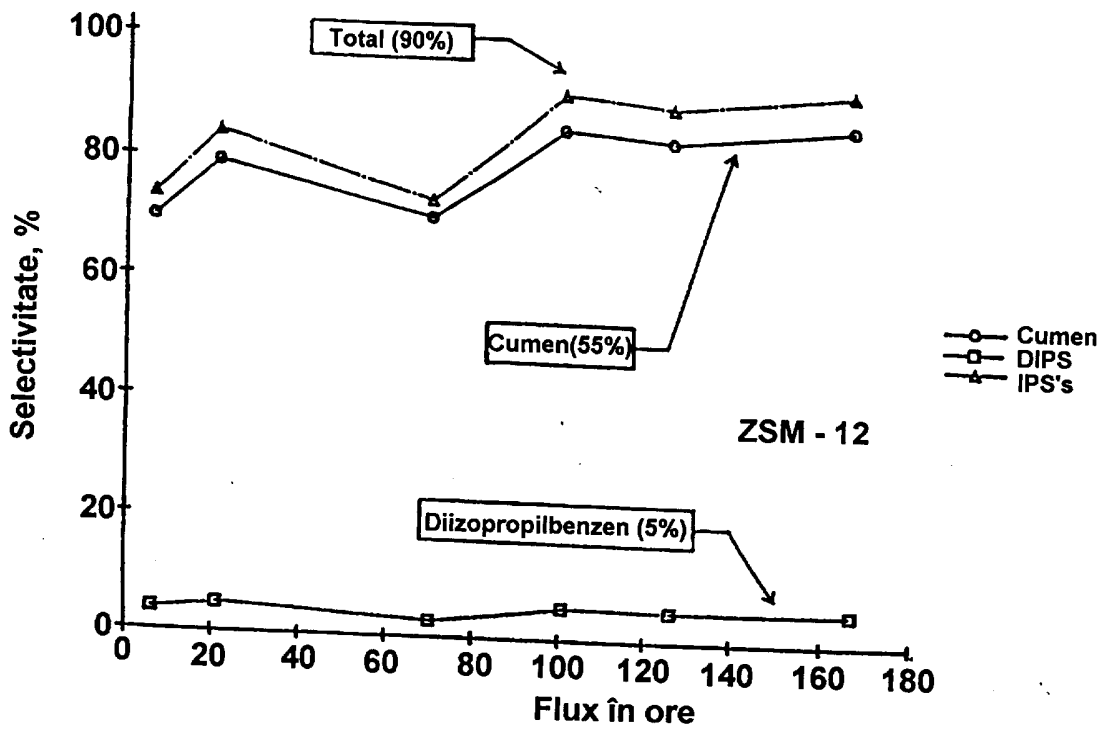


Fig. 8

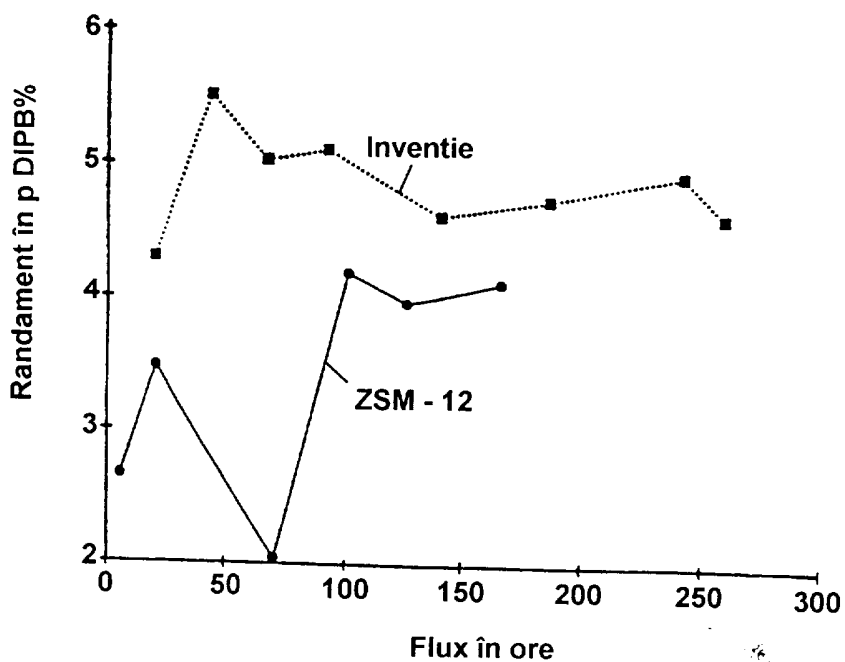


Fig. 9

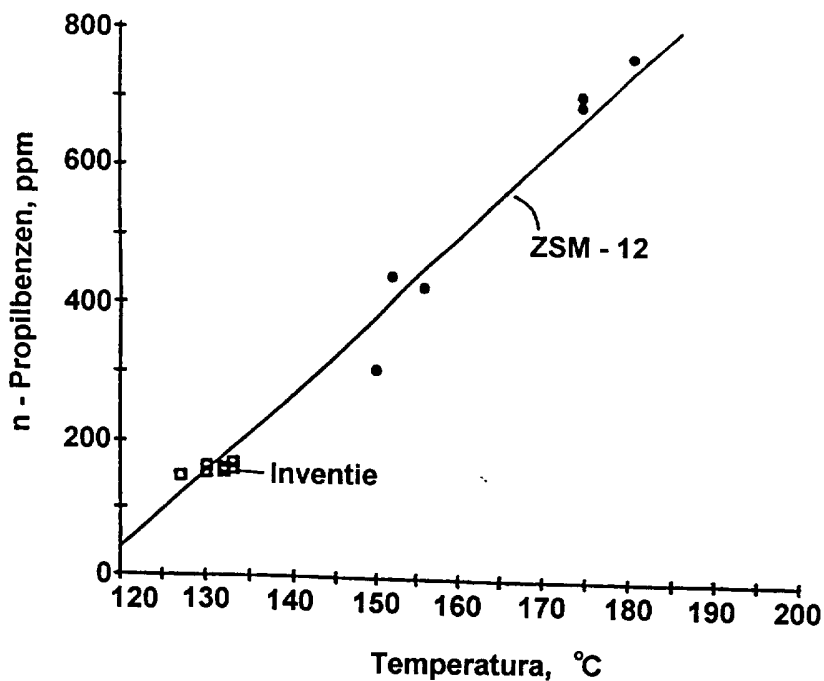


Fig. 10