

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

212 752 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 3627/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 04. 09.
(30) Elsőbbségi adatok:
469 645 1990. 01. 24. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 90/01895
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 91/08998

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 4/14

(40) A közzététel napja: 1991. 10. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1996. 10. 28.

(72) Feltalálók:

Absil, Robert Peter Leonard, Mantua, New Jersey (US)
Chang, Clarence Dayton, Princeton, New Jersey (US)
Han, Scott, Lawrenceville, New Jersey (US)
Marler, David Owen, Deptford, New Jersey (US)
Shihabi, David Said, Pennington, New Jersey (US)

(73) Szabadalmaz:

Mobil Oil Corp., Fairfax, Virginia (US)

(74) Képvisező:

Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó Szabadalmi és
Védjegy Iroda, Budapest

(54) Eljárás C₉+aromás vegyületeket tartalmazó anyag katalitikus konverziójára

(57) KIVONAT

A találmány értelmében legalább egy C₉+ aromás vegyületet tartalmazó kiindulási anyagokat alakítanak át C₆-C₈ aromás vegyületeket tartalmazó terméké, amelynek során a fenti kiindulási anyagot 290 °C és 538 °C közötti hőmérsékleten 1-3 befogási indexszel rendelkező zeolit konverziós katalizátorral hozzák érintkezésbe, ahol az eljárást az jellemzi, hogy zeolit-

ként olyan zeolitot alkalmaznak, amelynek röntgen-diffrakciós spektruma az alábbi vonalakat mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
3,0 ± 0,22	0-40
2,21 ± 0,13	0-20

A találmány tárgya eljárás C_9+ aromás vegyületeket tartalmazó anyag katalitikus konverziójára.

Kimutatták, hogy a zeolitos anyagok, mind a természetesek, mind a szintetikusak, katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek a szénhidrogén-átalakulások különböző típusaira. Bizonyos zeolitos anyagok rendezettek, így a porózus, kristályos alumínium-szilikátok határozott kristályszerkezettel rendelkeznek – amint azt a röntgendiffrakciós spektrum kimutatja –, amelyen belül számos kisebb üreg van, és ezek számos, még kisebb csatornával és pórusal lehetnek összekötve. Ezek az üregek és pórusok egy specifikus zeolit anyagban egyforma méretűek. Mivel ezeknek a pórusoknak a dimenziói olyanok, hogy bizonyos méretű molekulákat adszorbeálnak, míg a nagyobb méretűeket nem, ezek az anyagok mint „molekulasziták” váltak ismeretessé, és tulajdonságaikat kihasználva, ezeket sokféleképpen alkalmazzák. Az ilyen molekulasziták, mind a természetesek, mind a szintetikusak, pozitív ion-tartalmú kristályos szilikátok széles körét foglalják magukba. Ezek a szilikátok úgy jellemezhetők, mint a SiO_4 -nak és a periódusos rendszer IIIA csoportjába tartozó elem oxidjának, például az AlO_4 -nak, merev, háromdimenziós szerkezete, amelyben a tetraéderek térhálósan, oxigénatomok megosztásával vannak összekötve, emellett az összes IIIA csoportbeli elem, például az alumínium- és a szilíciumatomok aránya az oxigénatomokhoz 1:2. A IIIA csoportbeli elemet, például az alumíniumot tartalmazó tetraéder elektrovezértékét kiegyensúlyozza egy kation, például egy alkálifém- vagy alkáliföldfém-kation beépülése a kristályba. Ezt úgy fejezhetjük ki, hogy a IIIA csoportbeli elem, például az alumínium, és a különböző kationok, így a $Ca/2$, $Sr/2$, Na , K vagy Li kationok számának aránya azonos az egységgel. Egy bizonyos típusú kation kicserélhető teljesen vagy részlegesen egy másik típusú kationnal, a szokásos ioncserélő eljárásokat alkalmazva. Az ilyen ioncsere lehetővé teszi, hogy egy adott szilikát tulajdonságain a kation megfelelő megválasztásával változtassunk.

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

(4 076 842 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

Egy adott zeolit SiO_2/Al_2O_3 aránya gyakran változó. Így például az X zeolit szintetizálható 2–3 SiO_2/Al_2O_3 arányokkal; az Y zeolit 3–6 arányokkal. Némely zeolitban a SiO_2/Al_2O_3 arány legalább 5 és felfelé a jelenlegi analitikai mérési módszerek határáig. A 3 941 871 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás porózus kristályos szilikátot ismert, amelyet a keverékbe nem szándékosan bevitt alumínium-oxidot tartalmazó reakciókeverékből állítanak elő, és amely a ZSM-5 zeolitra jellemző röntgendiffrakciós spektrumot mutat. A 4 061 724, 4 073 865 és 4 104 294 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások különböző alumínium-oxid- és fémtartalmú kristályos szilikátokat ismertetnek.

A 4 380 685 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szubsztituált aromás vegyületek para-szelektív alkilezését, átkilezését vagy diszproporcionálását ismerteti, dialkil-benzolok keverékét előállítva, katalizátorként olyan zeolitot alkalmazva, amelynek befogási indexe (constraint index) 1–12 és szilícium-dioxid/alumínium-oxid mólaránya legalább 12:1, emellett a katalizátor még különböző fémekeket és foszfort tartalmaz. Alkilezési és átkilezési eljárásokkal foglalkozó más szabadalmi leírások a 4 127 616, 4 361 713, 4 365 104, 4 367 359, 4 370 508 és 4 384 155 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások. A toluol konverzióját para-xilollá ismerteti a 3 965 207, 3 965 208, 3 965 209, 4 001 346, 3 002 698, 4 067 920, 4 100 215 és 4 152 364 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások. Aromások alkilezését olefinekkel például a 3 962 364 és 4 016 218 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások ismertetik.

A 3 551 509 számú és a 27 639 lajstromszámú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások a trimetil-benzolok és toluol között végbemenő átkilezést ismertetik, ami xilolokat és benzolt eredményez, olyan kristályos alumínium-szilikát katalizátor jelenlétében, amely 0,8–1,5 nm méretű nagy pórusnyílásokkal rendelkezik és előnyösen VIII. csoportbeli fémekeket, hidrogént és ritkaföldfémkationokat tartalmaz.

A 3 126 422, 3 413 374, 3 598 878, 3 598 879 és 3 607 961 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások toluol gőzfázisú diszproporcionálását ismertetik különféle katalizátorokon. A 4 117 026 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás toluol diszproporcionálását ismerteti egy olyan zeolit katalizátoron, amelynek szilícium-dioxid/alumínium-oxid mólaránya legalább 12, befogási indexe 1–12 és xilolokra specifikus szorpciós kapacitással rendelkeznek.

A 4 100 214 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás toluol és hígítóként C_9+ visszacirkulált anyag együttesen 3–30 tömeg%-ának használatát ismerteti, egy monociklusos, alkil-aromás szénhidrogén kiindulási anyaggal, ami lehet egy xilol, mezitilén, durol, hemimellitól, pszeudokumulol, prehnit, izodurol vagy 1,3,5-trietil-benzol, a fenti kiindulási anyag gőz-

fázisú izomerizációjára, katalitikusként 1–12 befogási index-szel rendelkező zeolitot, például ZSM–5, ZSM–11, ZSM–12, ZSM–35 vagy ZSM–38 zeolitot használva.

A találmány tárgya legalább egy C₉+ aromás vegyületet tartalmazó kiindulási anyag átalakítására C₆–C₈ aromás vegyületeket tartalmazó terméké, amelynek során a fenti kiindulási anyagot 290 °C és 538 °C közötti hőmérsékleten 1–3 befogási indexszel rendelkező zeolit konverziós katalizátorral hozzuk érintkezésbe, amely eljárásra az jellemző, hogy zeolitiként olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek röntgendiffrakciós spektruma az alábbi I. táblázatban feltüntetett vonalakat mutatja.

I. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
3,0 ± 0,22	W–M
2,21 ± 0,13	W

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott C₉+ aromás kiindulási anyag egy vagy több, legalább 9 szénatomot tartalmazó mononukleáris aromás vegyületet foglal magába, ilyenek például a trimetil-benzolok, dimetil-etil-benzolok és dietil-benzolok. Specifikus C₉+ aromás vegyületek a mezitilén 1,3,5-trimetil-benzol), durol (1,2,4,5-tetrametil-benzol), amely a C₁–C₄ oxidált anyagok benzinné történő konverziójának mellékterméke, hemimellitól (1,2,3-trimetil-benzol), pszeudokumul (1,2,4-trimetil-benzol), prehnit (1,2,3,4-tetrametil-benzol), izoduro (1,2,3,5-tetrametil-benzol) és mezitilén (1,3,5-trietil-benzol). Ezeket a mononukleáris aromás kiindulási anyagokat használva, azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárással olyan termékek állíthatók elő, amelyek nagyobb xilol/benzol mólárányokkal rendelkeznek, mint azok, amelyek 3-nál nagyobb befogási index-szel rendelkező zeolit katalizátorokkal állíthatók elő, mint amilyen például a ZSM–5 zeolit, amelynek befogási indexe 6–8,3 (371–316 °C-on mérve). A termék xilol/benzol móláránya általában nagyobb mint 0,80, rendszerint nagyobb mint 0,90 és gyakran nagyobb mint 1.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott kiindulási anyag célszerűen benzolt vagy még előnyösebben toluolt is tartalmaz, a C₉+ komponens(ek) mellett. Az adott esetben jelenlevő toluolt előnyösen megszáritjuk, hogy a reakciókeverékbe jutó vizet a minimumra csökkentjük. Számos eljárás ismeretes a toluol száritására, ilyen a perkolálás kovasavgélen, aktivált alumínium-oxidon, molekulaszitákon vagy más megfelelő anyagokon vagy folyadékhoz adott száritóanyagokat használva.

Ha a kiindulási anyagban toluol és/vagy benzol is jelen van, akkor a C₉+ aromás anyag az összes betáplált kiindulási anyagok általában legalább körülbelül 3 tömeg%-át képezi (a kiegyenlítő anyag toluol és/vagy benzol) és előnyösen 70 tömeg%-a is lehet a betáplált keveréknek. A toluol, ha jelen van a kiindulási

anyagban, diszproporcionálódik nagymértékű aromás vegyületekké, például xilollá (xilolokká) és benzollá, ahol az értékesebb xilol(ok) a túlsúlyban lévő termék(ek).

5 A találmány szerinti eljárást általában tág konverziós körülmények között végezhetjük, így a hőmérséklet lehet 90–675 °C, a nyomás 100–14 000 kPa, a hidrogén/szénhidrogén mólárány 0:10, és a tömeg/óra/térségség 0,1–500.

10 Specifikusabban, ha a kiindulási anyag C₉+ alkilbenzolokat tartalmaz, elsősorban toluollal keverve, akkor az eljárást előnyösen 250–600 °C, előnyösebben 300–500 °C hőmérsékleten és 100–7000 kPa, előnyösebben 445–7000 kPa nyomáson végezzük. A hidrogén/szénhidrogén mólárány előnyösen 0–10, előnyösebben 0–3, a legelőnyösebben 0–2.

20 Ha a kiindulási anyag a C₁–C₄ oxigéntartalmú anyagok, például metanol és/vagy dimetil-éter, zeolit katalizátoron benzinné történő konverziójánál kapott durolt tartalmaz, akkor az eljárást előnyösen 90–540 °C, még előnyösebben 315–480 °C hőmérsékleten, 100–7000 kPa, előnyösebben 210–2170 kPa nyomáson végezzük, a hidrogén/szénhidrogén mólárány 0 (vagyis hidrogént nem viszünk be) és 10 között van, előnyösebben 1–3 és a tömeg/óra/térségség 0,1–100, előnyösebben 0,1–10.

30 A találmány szerinti eljárásban használt zeolit katalizátorok befogási indexe 1–3. A befogási index (constraint index) meghatározásának módját teljes egészében a 4 016 218 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti. A befogási (constraint) index (CI) értékei bizonyos tipikus zeolitokra, beleértve némelyeket, amelyek katalizátorokként a találmány szerinti eljárásban is megfelelnek, a következők:

Zeolit	CI (a kísérleti hőmérsékleten)
ZSM–4	0,5 (316 °C)
ZSM–5	6–8,3 (371 °C–316 °C)
ZSM–11	5–8,7 (371 °C–316 °C)
ZSM–12	2,3 (316 °C)
ZSM–20	0,5 (371 °C)
ZSM–22	7,3 (427 °C)
ZSM–23	9,1 (427 °C)
ZSM–34	50 (371 °C)
ZSM–35	4,5 (454 °C)
ZSM–48	3,5 (538 °C)
ZSM–50	2,1 (427 °C)
1. táblázat szerinti	1,5 (454 °C)
TMA offretit	3,7 (316 °C)
TEA mordenit	0,4 (316 °C)
klinoptilolit	3,4 (510 °C)
mordenit	0,5 (316 °C)
REY	0,4 (316 °C)

Zeolit	CI (a kísérleti hőmérsékleten)
amorf SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,6 (538 °C)
dezaluminizált Y	0,5 (510 °C)
erionit	38 (316 °C)
béta-zeolit	0,6–2,0 (316 °C–399 °C)

Amint az a fenti táblázatból látható, bizonyos zeolitok befogási indexe a körülményekkel változik, például függ a kísérleti hőmérséklettől, és meg kell jegyeznünk, hogy egy zeolit akkor használható a találmány szerinti eljárásban, ha legalább egy, 290 és 538 °C közötti hőmérsékleti értéken vizsgálva, 1–3 befogási indexet mutat.

A találmány szerinti eljárásban használható zeolitok a ZSM-12 és a béta-zeolit, amelynek röntgendiffrakciós spektruma előnyösen az alábbi II. táblázatban feltüntetett vonalakat mutatja:

II. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
3,00 × 0,22	W–M
2,21 × 0,13	W
0,391 × 0,007	M–VS

és még specifikusabban az alábbi III. táblázatban feltüntetett vonalakat:

III. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
3,00 × 0,22	W–M
2,21 × 0,13	W
0,600 × 0,01	W–M
0,406 × 0,007	W–S
0,391 × 0,007	M–VS

A kalcinált zeolit a legspecifikusabban az alábbi IV. táblázatban feltüntetett vonalakat magában foglaló röntgendiffrakciós spektrummal rendelkezik:

IV. táblázat

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
3,00 × 0,22	W–M
2,21 × 0,13	W
1,236 × 0,04	M–VS
1,102 × 0,02	M–S
0,883 × 0,014	M–VS
0,686 × 0,014	W–M
0,618 × 0,012	M–VS
0,600 × 0,010	W–M

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
0,554 × 0,010	W–M
0,492 × 0,009	W
0,464 × 0,008	W
0,441 × 0,008	W–M
0,425 × 0,008	W
0,410 × 0,007	W–S
0,406 × 0,007	W–S
0,391 × 0,007	W–VS
0,375 × 0,006	W–M
0,356 × 0,006	W–M
0,342 × 0,006	VS
0,330 × 0,005	W–M
0,320 × 0,005	W–M
0,314 × 0,005	W–M
0,307 × 0,005	W
0,299 × 0,005	W
0,282 × 0,005	W
0,278 × 0,005	W
0,268 × 0,005	W
0,259 × 0,005	W

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

W = 0–20

M = 20–40

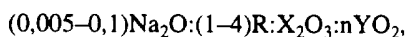
S = 40–60

VS = 60–100

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

Az I–IV. táblázatokban definiált zeolit általában az

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



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

A fenti zeolit hőre stabil és nagy felülettel rendelkezik, nagyobb mint $400 \text{ m}^2/\text{g}$, a BET-tesztel mérve (BET = Brunauer, Emmet és Teller), és hasonló kristályszerkezethez viszonyítva szokatlanul nagy szorpciós kapacitása van. A zeolit speciálisan 4,5 tömeg%-nál nagyobb egyensúlyi adszorpciós kapacitást mutat ciklohexángőzre, 10 tömeg%-nál nagyobbat n-hexángőzre és általában 10 tömeg%-nál nagyobbat vízgőzre. Amint az a fenti képletből nyilvánvaló, a szintetizált zeolit csaknem mentes a nátriumkationoktól. Ezért mint savaktivitását katalizátor használható kicserélési művelet alkalmazása nélkül. A szintetizált zeolit és az eljárásban használt más zeolitok eredeti nátriumkationjai azonban a kívánt mértékig, a szakirodalomból jól ismert módon, ioncserével, legalább részben más kationokkal kicserélhetők. Előnyös cserekationok a fémionok, hidrogénionok, hidrogén-prekverzorok, például ammóniumionok és ezek keverékei. Kiváltképpen előnyösök azok a kationok, amelyek a katalizátor aktivitását az átkilézéshez/diszproporcionáláshoz megszabják. Ilyenek a hidrogén, a ritka földfémek és az elemek periódusos rendszerének IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB és VIII csoportjaiba tartozó fémek kationjai.

Az I–IV táblázatban definiált zeolitot előállíthatjuk egy olyan reakciókeverékből, amely tartalmaz alkáli- vagy alkáliföldfém- (M), például nátrium- vagy káliumkation forrást, az X háromvegyértékű elem, például az alumínium oxidját, az Y négyvegyértékű elem, például a szilícium oxidját, egy szerves irányítószer, hexametilén-imin formájában és vizet. A reakciókeverék összetétele az oxidok molarányaiban kifejezve a következő:

Reagensek	Szokásos	Előnyös
YO_2/X_2O_3	10–6	10–40
H_2O/YO_2	5–100	10–50
OH^-/YO_2	0,01–1,0	0,1–0,5
M/YO_2	0,01–2,0	0,1–1,0
R/YO_2	0,05–1,0	0,1–0,5

Egy előnyös szintézismódnál az YO_2 reagens lé-

nyeges mennyiségben tartalmaz szilárd YO_2 -t, például legalább körülbelül 30 tömeg% szilárd YO_2 -t. Ha az YO_2 szilícium-dioxid, akkor a kristályképződést a fenti keverékből elősegíti, ha legalább körülbelül 30 tömeg% szilárd szilícium-dioxidot tartalmazó szilícium-dioxid forrásként használunk, például „Ultrasil”-t (kicsapott, porlasztva szárított szilícium-dioxid, amely 90 tömeg% szilícium-dioxidot tartalmaz) vagy „HiSil”-t (kicsapott hidratált SiO_2 , amely 87 tömeg% szilícium-dioxidot, körülbelül 6 tömeg% szabad vizet és a hidratálásból származó, körülbelül 4,5 tömeg% kötött vizet tartalmaz és szemcsenagysága körülbelül $0,02 \mu\text{m}$). Ha más szilícium-dioxid forrást használunk, például „Q-Brand”-ot (28,8 tömeg% szilícium-dioxidot, 8,9 tömeg% nátrium-oxidot és 62,3 tömeg% vizet tartalmazó nátrium-szilikát) használunk, akkor a kristályosítás kevés vagy semmi előállítani kívánt kristályos anyagot eredményezhet, és más kristályszerkezetek szennyező fázisai képződhetnek. Ezért az YO_2 , például a szilícium-dioxid forrás, legalább körülbelül 30 tömeg% szilárd YO_2 -t, például szilícium-dioxidot és még előnyösebben legalább körülbelül 40 tömeg% szilárd YO_2 -t, például szilícium-dioxidot tartalmaz.

A kristályosítást végezhetjük statikus körülmények között vagy keverés közben, megfelelő reaktorban, így például polipropilén edényekben vagy teflonnal bélelt vagy rozsdamentes acél autoklávban. Megfelelő kristályosítási körülmények a $80-225 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet 25 óra – 60 nap időtartamig. Ezután a kristályokat a folyadéktól elválasztjuk és kitermeljük.

A szintézist megkönnyíti az előállított kristályos termék teljes tömegére számított legalább körülbelül 0,01%, előnyösen körülbelül 0,10% és még előnyösebben körülbelül 1% oltókristály jelenléte.

A találmány szerinti eljárásban használt zeolit konverziós katalizátorokat célszerűen közvetlenül keverve használjuk egy hidrogénező komponenssel, ami lehet volfram, vanádium, molibdén, rémium, nikkel, kobalt, króm, mangán vagy egy nemes fém, így platina vagy palládium, amikor hidrogénező-dehidrogénező funkciót kell végezni. Ez a komponens bevezethető a katalizátorkészítménybe együttes kristályosítással, cserével juttatva a készítménybe, ha egy IIIA csoportbeli elem, például alumínium van a szerkezetben, ezzel impregnálva vagy fizikailag alaposan összekeverve vele. Ez a komponens impregnálható a zeolitba vagy zeolitra, például – platina esetében – a zeolitot platinafémet tartalmazó ion oldatával kezelve. Erre a célra megfelelő platinavegyületek a hidrogén/hexakloro-platinát(IV)/, platina(II)-klorid és platina-amin-komplexet tartalmazó különböző vegyületek.

A találmány szerinti eljárásban való felhasználása előtt a választott zeolitot előnyösen keverjük egy másik anyaggal, amely hőálló és az eljárásban alkalmazott egyéb körülményeknek is ellenáll. Ilyen anyagok az aktív és inaktív anyagok, a szintetikus és a természetben előforduló zeolitok, valamint a szervesetlen anyagok, így agyagok, kovaföld és/vagy fém-oxidok, így a timföld (alumínium-oxid). Ez utóbbi lehet a természetben előforduló vagy géles csapadékok vagy gé-

lek formájában, beleértve a szilícium-dioxid és fém-oxidok keverékeit. Egy olyan anyag alkalmazása, amely katalitikusan maga is aktív, a zeolit katalizátorral együtt, vagyis ezzel való keverése vagy jelenléte a szintézis alatt, megváltoztathatja a katalizátor konverzióját és/vagy szelektivitását. Az inaktív anyagok, amelyek célszerűen hígítókként szolgálnak, az átalakulás mértékét szabályozzák, s így átalakított) diszproporcionált termékek állíthatók elő gazdaságosan és ellenőrzött módon, anélkül, hogy a reakciósebesség szabályozására más eszközöket kellene alkalmazni. Ezeket az anyagokat bekeverhetjük a természetben előforduló agyagokba, például bentonitba és kaolinba, s ez a nagyipari alkilezés műveleti körülményei között javítja a katalizátor törési szilárdságát. Ezek az anyagok, vagyis az agyagok, oxidok stb. a katalizátor kötőanyagként hatnak. Kívánatos olyan katalizátor előállítása, amely jó törési szilárdsággal rendelkezik, mivel a nagyipari felhasználásban célszerű megakadályozni, hogy a katalizátor porszerű anyagokká szétfolyadjon. Ezeket az agyag-kötőanyagokat általában csak arra a célra használják, hogy a katalizátor törési szilárdságát javítsák.

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

A fenti anyagokon kívül, a zeolit katalizátort keverhetjük egy porózus mátrix anyaggal, ilyen a szilícium-dioxid/alumínium-oxid, szilícium-dioxid/magnézium-oxid, szilícium-dioxid/cirkónium-oxid, szilícium-dioxid/tórium-oxid, szilícium-dioxid/berillium-oxid, szilícium-dioxid/titán-oxid, valamint a hármas keverékek, így szilícium-dioxid/alumínium-oxid/tórium-oxid, szilícium-dioxid/alumínium-oxid/cirkónium-oxid, szilícium-dioxid/alumínium-oxid/magnézium-oxid és szilícium-dioxid/alumínium-oxid/cirkónium-oxid. Előnyös lehet a fenti mátrix anyagnak legalább egy részét kolloid formában előállítani, ami a kötött katalizátorkomponens(ek) extrudálását megkönnyíti.

A finom eloszlású kristályos anyag és a szerves oxid mátrix egymás közötti aránya tág határok között változhat. Így a kristályos anyag tartalma a készítményben 1–90 tömeg% és még inkább, elsősorban ha a készítményt gyöngyalakban állítjuk elő, 2–80 tömeg%.

A találmány szerinti zeolit katalizátor stabilitását növelhetjük gőzkezeléssel, amit megfelelő, gőzzel stabilizáló körülmények között úgy végezzük, hogy a katalizátort 100–2500 kPa nyomáson, legalább 1 órán át (például 1–200 órán át) legalább 300 °C (például 300–650 °C) hőmérsékleten, például 5–100% gőzzel kezeljük. Egy speciális kiviteli mód szerint a katalizá-

tort légköri nyomáson, 2–25 órán át, 315–500 °C-on, 75–100% gőzzel kezeljük.

A találmányt közelebbről a példák és az ábrák szemléltetik.

5 Az 1–5. ábra az 1., 3., 4., 5., illetve 7. példa szerint előállított kalcinált kristályos anyag röntgendiffrakciós spektrumát szemlélteti.

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

15 a kalcinált adszorbens mért mintáját a szükséges, tiszta adszorbeáló gőzzel, 0,133 kPa-nál kisebb nyomásra evakuált adszorpciós kamrában érintkezésbe hozzuk,

20 1,6 kPa nyomású vízgőzzel vagy 5,3 kPa nyomású n-hexán- vagy 5,3 kPa nyomású ciklohexángőzzel hozva érintkezésbe, kisebb nyomásokon, mint a szóban forgó adszorbeáló anyag gőz-folyadék egyensúlyi nyomása 90 °C-on. A nyomást konstans értéken tartjuk (körülbelül $\pm 0,066$ kPa eltéréssel), az adszorbeáló gőzt manosztáttal szabályozva adagolva be az adszorpciós periódus alatt, ami nem több, mint 8 óra. Amikor a zeolit az adszorbeáló anyagot adszorbeálta, a nyomáscsökkenés következtében a manosztáton kinyílik egy szelep, amely további adszorbeáló gőzt enged a kamrába, s így a fenti nyomások helyreállnak. A szorpció akkor fejeződik be, ha a nyomásváltozás már nem elég a manosztát működtetéséhez. A tömegnövekedésből kiszámítjuk a minta adszorpciós kapacitását, g/100 g kalcinált adszorbens értékben.

30 Ha az alfa-értéket vizsgáljuk, akkor meg kell jegyeznünk, hogy az alfa-érték közelítőleg jelzi a katalizátor katalitikus krakkoló aktivitását, összehasonlítva egy standard katalizátoréval, és megadja a relatív sebességi állandót (a normál hexán konverziójának sebessége/katalizátortérfogat/időegység). Ez egy igen aktív szilícium-dioxid/alumínium-oxid krakkoló katalizátor aktivitásán alapszik, ennek alfa-értékét 1-nek vesszük (sebességi állandó = $0,016 \text{ sec}^{-1}$). Az itt használt alfa-tesztet az irodalom ismertette [J. Catalysis, 6/1, 390–396 (1980)]. Meg kell jegyeznünk, hogy számos, savval katalizált reakció valódi sebességi állandója arányos az alfa-értékkel egy bizonyos zeolit katalizátorra, ilyen a toluol-diszproporcionálódás, xilol-izomerizálódás, alkén-konverzió és metanol konverzió sebessége [lásd: „The Active Side of Acidic Aluminosilicate Catalysts”, Nature, 309, No. 5969, 589–591 (1984)].

45 50 A példákban külön jelölés nélkül megadott „rész”, illetve „%” koncentráció tömegrészt, illetve tömeg%-ot jelent.

55 1. példa

60 1 rész nátrium-aluminátot (43,5% Al_2O_3 , 32,2% Na_2O , 25,6% H_2O) feloldunk 1 rész 50%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 103,13 rész vizet tartalmazó oldatban. Ehhez az oldathoz 4,50 rész hexametilén-imint adunk. Az így kapott oldatot 8,55 rész kicsapott, por-

lasztva szárított szilícium-dioxidhoz („Ultrasil”, SiO₂ körülbelül 90%) adjuk.

A reakciókeverék összetétele mólarányokban a következő:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	= 30,0	5
OH ⁻ /SiO ₂	= 0,18	
H ₂ O/SiO ₂	= 44,9	
Na/SiO ₂	= 0,18	
R/SiO ₂	= 0,35	

ahol R hexametilén-imin.

A keveréket rozsdamentes acél reaktorban, keverés közben, 150 °C-on, 7 napig kristályosítjuk. A kristályos terméket kiszűrjük, vízzel mossuk, 120 °C-on szárítjuk és 20 órán át 538 °C-on kalcináljuk. Ekkor az V. táblázatban feltüntetett fővonalakat tartalmazó röntgendiffrakciós spektrumot kapjuk. Az 1. ábra a kalcinált termék röntgendiffrakciós spektrumát szemlélteti. A kalcinált termék szorpciós kapacitását mérve a következő értékeket kapjuk:

H ₂ O	15,2 tömeg%	20
ciklohexán	14,6 tömeg%	
n-hexán	16,7 tömeg%	

A kalcinált kristályos anyag felülete 494 m²/g.

A kalcinált anyag kémiai összetétele a következő:

Komponens	tömeg%	25
SiO ₂	66,9	
Al ₂ O ₃	5,40	
Na	0,03	
N	2,27	
Hamu	76,3	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mólarány	= 21,1	

V. táblázat

2-theta fokok	Síkok közötti távolság d [nm]	I/I ₀
2,80	3,155	25
4,02	2,198	10
7,10	1,245	96
7,95	1,112	47
10,00	0,885	51
12,90	0,686	11
14,34	0,618	42
14,72	0,602	15
15,90	0,557	20
17,81	0,498	5
20,20	0,440	20
20,91	0,425	5
21,59	0,412	20
21,92	0,406	13
22,67	0,392	30
23,70	0,375	13
24,97	0,357	15
25,01	0,356	20
26,00	0,343	100

2-theta fokok	Síkok közötti távolság d [nm]	I/I ₀
26,69	0,331	14
27,75	0,321	15
28,52	0,313	10
29,01	0,308	5
29,71	0,301	5
31,61	0,2830	5
32,21	0,2779	5
33,35	0,2687	5
34,61	0,2592	5

2. példa

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

3–5. példa

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

VI. táblázat

Példa	3	4	5
Szintéziskeverék, mólarány			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30,0	30,0	30,0
OH ⁻ /SiO ₂	0,18	0,18	0,18
H ₂ O/SiO ₂	19,4	19,4	44,9
Na/SiO ₂	0,18	0,18	0,18
R/SiO ₂	0,35	0,35	0,35
Termékösszetétel, tömeg%			
SiO ₂	64,3	68,5	74,5
Al ₂ O ₃	4,85	5,58	4,87
Na	0,08	0,05	0,01
N	2,40	2,33	2,12
Hamu	77,1	77,3	78,2

Példa	3	4	5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mólarány	22,5	20,9	26,0
Adszorpció, tömeg%			
H ₂ O	14,9	13,6	14,6
ciklohexán	12,5	12,2	13,6
n-hexán	14,6	16,2	19,0
Felület, m ² /g	481	492	487

6. példa

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

7. példa

A zeolit egy további előállításának szemléltetése céljából 4,49 rész hexametilén-imint adunk 1 rész nátrium-aluminátot, 1 rész 50%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 44,19 rész vizet tartalmazó oldathoz. Az oldathoz 8,54 rész „Ultrasil” szilícium-dioxidot adunk. A keveréket 145 °C-on, leverés közben, 59 órán át kristályosítjuk, az így kapott terméket vízzel mossuk és 120 °C-on szárítjuk.

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

VII. táblázat

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

8. példa

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

A kalcinált anyag egyenként 3 g-os mintáit ioncse-
rének vetjük alá, külön-külön, 100 ml 0,1 n TEABr,

TPABr és LaCl₃ oldattal. Az ioncserét szobahőmérsékleten végezzük 24 órán át, és ezt háromszor megismételjük. Az ioncserélt mintákat kiszűrjük, vízzel halogénmentesre mossuk és szárítjuk. Az ioncserélt minták összetételét az alábbiakban szemléltetjük.

Ioncserék

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

9. példa

A 8. példa szerinti, lantánnal cserélt 14–25 mesh szemcsenagyságú mintát 538 °C-on 3 órán át levegőn kalcináltuk. A kalcinált minta alfa-értéke 173.

10. példa

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

11. példa

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

A reakciókeverék összetétele mólarányokban kifejezve a következő:

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

45 ahol R hexametilén-imin.

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

H ₂ O	11,7 tömeg%
ciklohexán	7,5 tömeg%
n-hexán	11,4 tömeg%

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

A kalcinált anyag kémiai összetétele a következő volt:

N	1,94 tömeg%
Na	175 ppm

K	0,60 tömeg%
Bór	1,04 tömeg%
Al ₂ O ₃	920 ppm
SiO ₂	75,9 tömeg%
Hamu	74,11 tömeg%
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mólarány	= 1406
SiO ₂ /Al+B/2O ₃ , mólarány	= 25,8

12. példa

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

13. példa

Ez a példa egy másik olyan zeolitkészítményt szemléltet, amelynél a fenti képletben X jelentése bór. 2,23 rész bórsavat adunk 1 rész 50%-os nátrium-hidroxid-oldatot és 73,89 rész vizet tartalmazó oldathoz. Az így készített oldathoz 15,29 rész „HiSil” szilícium-dioxidot, majd 6,69 rész hexametilén-imint adunk. A reakciókeverék összetétele mólarányokban kifejezve a következő:

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

ahol R hexametilén-imin.

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

víz	14,4 tömeg%
ciklohexán	4,6 tömeg%
n-hexán	14,0 tömeg%

A kalcinált kristályos anyag felülete 438 m²/g.

A kalcinált anyag kémiai összetétele a következő:

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

14. példa

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

15. és 16. példa

Ezek a példák toluol és C₉+ aromások keverékét tartalmazó kiindulási anyag katalitikus konverzióját szemléltetik az I–IV. táblázatok szerinti zeolittal (15. példa), és a teljesítmény összehasonlítását a fenti zeolit és a ZSM–5, nem találmány szerinti zeolit (16. példa) között.

A találmány szerinti zeolitot úgy állítjuk elő, hogy 4,49 rész hexametilén-imint adunk 1,00 rész nátrium-alu-

minátot, 1,00 rész 50%-os nátrium-hidroxid-oldatot, 8,54 rész „Ultrasil VN3”-at és 44,19 rész ionmentesített vizet tartalmazó keverékhez. A reakciókeveréket 143 °C-ra felmelegítjük és ezen a hőmérsékleten autoklávban keverve kristályosítjuk. Amikor a kristályosodás tökéletesen végbement, a hexametilén-imin nagy részét az autoklávból ellenőrzött desztillációval eltávolítjuk, a zeolitkristályokat a maradék folyadékból kiszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és szárítjuk. A zeolitról extrudálással 65 tömeg% zeolit/35 tömeg% Al₂O₃ összetételű katalizátorkészítményt állítunk elő. Az anyagot éjszakán át 120 °C-on szárítjuk, 480 °C-on 3 órán át 3 térfogat/térfogat/perc arányban nitrogénben kalcináljuk, majd 1 órán át, ugyancsak 480 °C-on, 3 térfogat/térfogat/perc arányban 50 térfogat% levegő/50 térfogat% nitrogén keverékkel kezeljük. A kalcinálást tökéletessé tesszük úgy, hogy a hőmérsékletet 3 °C/perc sebességgel 540 °C-ra emeljük, és végül 3 órán át 3 térfogat/térfogat/perc arányban 100%-os levegővel kezeljük a katalizátort. Hasonló módon eljárva állítjuk elő a ZSM–5 katalizátort.

A zeolit katalizátorkészítmények tulajdonságait a VIII. táblázat szemlélteti.

VIII. táblázat

	I–IV. táblázat szerinti zeolit	ZSM–5 zeolit
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mólarány	25	26
alfa-érték	215	423
nátrium, ppm	630	135
felület, m ² /g	451	325
tényleges sűrűség, g/ml	2,57	2,64
részecskesűrűség, g/ml	0,82	0,87
pórustérfogat, ml/g	0,83	0,77

A C₉+ aromásokat tartalmazó kiindulási anyag összetétele a következő volt:

IX. táblázat

	Tömeg%	Mól%
etil-benzol	0,02	0,02
p-xilol	0,14	0,16
o-xilol	0,36	0,41
C ₉ aromások	83,29	84,60
TMB (trimetil-benzol)	39,05	39,66
MEB (metil-etil-benzol)	37,38	37,97
C ₁₀ + aromások	15,53	14,28
DEB (diethyl-benzol)	6,59	6,00
DMEB (dimetil-etil-benzol)	4,51	4,10

Összes xilol	0,50	0,58
Összes aromás	99,34	99,49
Összes nem-aromás	0,00	0,00

A kiindulási anyag teljes összetételét a X. táblázat szemlélteti:

X. táblázat
A kiindulási anyag teljes összetétele

	15. példa	16. példa
Toluol	67,45	66,86
C ₉ +	31,84	31,88
C ₉ -	0,71	1,26

Valamennyi kísérletet 1 cm külső átmérőjű rozsdamentes acélreaktorban végeztük 4240 kPa nyomáson 4 h⁻¹ tömeg/óra/térsebesség mellett (a zeolitra számítva), és a hidrogén/szénhidrogén mólarány 2 volt. A toluolt a katalizátoron kezdetben minden esetben olyan hőmérsékleten vezettük át, ami szükséges volt a 48 ± 1 tömeg% toluolkonverzió fenntartásához.

A XI. táblázatban a reakciókörülményeket és a termékeloszlást szemlélteti.

XI. táblázat
Termékeredmények

	15. példa	16. példa
Hőmérséklet ⁽¹⁾ , °C	474	399
Toluolkonverzió, tömeg%	48 ⁽²⁾	48 ⁽²⁾
C ₉ + konverzió, tömeg%	66	62
C ₅ -, tömeg%	7,53	7,16
benzol	16,94	19,86
toluol	39,63	38,31
etil-benzol	1,37	1,34
p-xilol	5,74	5,04
m-xilol	12,26	10,93
o-xilol	5,59	4,86
xilol/benzol mólarány	1,02	0,77
C ₉ +, tömeg%	10,94	12,50

(1) Kezdeti hőmérséklet, ami szükséges a 48 ± 1 tömeg% toluolkonverzió fenntartásához.

(2) Kezdeti toluolkonverzió, ami a C₉+ aromás beadagolása után a 15., illetve 16. példában 41 tömeg%, illetve 43 tömeg% lett.

Ezekben a kísérletekben azt tapasztaltuk, hogy a 15. példa szerinti, találmány szerinti eljárás több xilolterméket eredményez mint amikor a kísérletet a ZSM-5 katalizátorral végezzük hasonló kiindulási anyagból.

A találmány szerinti eljárás egy másik előnye a megnövekedett C₉+ konverzió (17. példa: 66 tömeg%, a 18. példa: 62 tömeg% értékéhez hasonlítva).

17. és 18. példa

A 15. és 16. példa szerinti eljárást ismétljük meg, a XII. táblázat szerinti összetételű kiindulási anyagkeverékkel. A tömeg/óra/térsebességet 6 h⁻¹-re növeltük. A kísérletek eredményeképpen kapott termék-eloszlást a XIII. táblázat szemlélteti:

XII. táblázat

	17. példa	18. példa
toluol	67,45	66,55
C ₉ +	31,84	32,17
C ₉ -	0,71	1,28

XIII. táblázat

Katalizátor	17. példa I-IV. táblázat szerinti zeolit	18. példa ZSM-5 zeolit
C ₅ -, tömeg%	5,33	6,09
benzol, tömeg%	15,71	18,51
toluol, tömeg%	41,90	39,61
etil-benzol, tömeg%	1,66	1,40
p-xilol, tömeg%	5,45	4,97
m-xilol, tömeg%	11,55	10,61
o-xilol, tömeg%	5,31	4,62
xilol/benzol mólarány	1,04	0,80
C ₉ +, tömeg%	13,09	14,19

A 17. és 18. példák eredményei ismét bizonyítják a nem várt javulást a találmány szerinti eljárással. A xilol/benzol termék mólaránya a 17. példában 1,04, míg a 18. példában csak 0,80.

19. példa

Ebben a példában összehasonlítjuk két béta-zeolit katalizátorkészítmény katalizálóképességét toluol és mezitilén keverékére, három ZSM-5 katalizátorkészítményével.

A konverzió reakciókörülményei: toluol/mezitilén mólarány 2:1, hidrogén/szénhidrogén mólarány 1:1, a hőmérséklet 427 °C (kivéve ahol másképpen jelezzük) a nyomás 1825 kPa, a tömeg/óra/térsebesség = 5.

A reakciótermékek analízisét 4 és 24 üzemóra után végeztük el. A konverzió eredményeit a XIV. táblázat szemlélteti.

XIV. táblázat

Toluol katalitikus diszproporcionálása mezitilénnel
Üzemóra: 4 óra

	Mezitilén konverzió, %	Toluol konverzió, %	Alkilcsoport szelektivitás, %	Gyűrűmegmaradás, %	Xilol/benzol mólarány
Zeolit					
1 tömeg% Ni-ZSM-5	43,3	27,0	93,7	98,6	4,17

	Meziti- lén kon- verzió, %	Toluol konver- zió, %	Alkil- csoport szelekti- vitas, %	Gyűrű- megma- radás, %	Xi- lol/ben- zol mól- arány
ZSM-5	59,2	39,8	86,6	100,7	1,96
Gőzölt ZSM-5	43,6	43,5	93,5	99,1	2,44
Gőzölt béta	61,5	35,6	94,3	99,8	7,14
Gőzölt, 0,1 tö- meg% Pt-béta	60,5	41,6	94,7	97,8	7,69
<i>Üzemóra: 24 óra</i>					
	Meziti- lén kon- verzió, %	Toluol konver- zió, %	Alkil- csoport szelekti- vitas, %	Gyűrű- megma- radás, %	Xi- lol/ben- zol mól- arány
Zeolit					
1 tö- meg% Ni- ZSM-5	42,5	28,2	94,2	98,7	4,00
ZSM-5	–	–	–	–	–
Gőzölt ZSM-5	37,5	44,0	93,9	99,0	2,13
Gőzölt béta	57,1	27,4	94,2	100,3	9,09
Gőzölt, 0,1 tö- meg% Pt-béta	60,8	37,5	94,4	98,4	8,33

Ezek az adatok azt mutatják, hogy a béta-zeolit katalizátorkészítmények aktívabbak, stabilabbak és szelektívebbek (több xilol képződik mint benzol) mint a ZSM-5 katalizátorkészítmények. 0,1% platina hozzáadása a béta zeolit katalizátorkészítményhez tovább javítja a stabilitást, míg a xilol/benzol említett mólárány-előnye megmarad.

20-22. példa

Ezekben a példákban összehasonlítjuk két olyan katalizátor katalizálóképességét, amelyek a találmány oltalmi körébe tartoznak, ezek a 0,1 tömeg% Pt-béta zeolit (20. példa) és a 0,1 tömeg% Pt-ZSM-12 (22. példa), egy olyan katalizátoréval, amely a találmány oltalmi körén kívül esik, ez a 0,1 tömeg% Pt-mordenit (21. példa). Mindegyik katalizátorkészítmény 65% zeolitot és 35% alumínium-oxidot (kaiser) tartalmazott. A katalizátorokat gőzöltük, a béta-zeolitot 10 órán át 540 °C-on, és a mordenitet és a ZSM-12 zeolitot 4 órán át 480 °C-on, légköri nyomáson, 100%-os gőzzel. Ezek a gőzölési körülmények feltételezik, hogy a katalizátorok alfa-értéke a platínával való impregnálás előtt körülbelül 50. A platínát a gőzölt katalizátorokba az említett impregnálási eljárásokkal építjük be, hidrogén-/hexakloro-platinát (IV)/ alkalmazásával.

Az ezekben a példákban használt C₉+ aromás kiindulási anyag analízisét, a XV. táblázat szemlélteti.

XV. táblázat

C₉+ aromás kiindulási anyag

Komponens	Tömeg%
xilol	0,26
trimetil-benzol	38,78
etil-toluol	37,59
propil-benzol	5,70
dietil-benzol	5,72
dimetil-etil-benzol	4,65
összes C ₉ aromás	83,39
összes C ₁₀ aromás	14,36
összes aromás	99,34
összes nem-aromás	0,00

Négy betáplált anyagot értékeltünk ki: toluol/C₉+ aromások 60:40 tömeg% arányú keverékét („A” betáplált anyag), toluol/C₉+ aromások 40:60 tömeg% arányú keverékét (B betáplált anyag), a C₉+ aromásokat önmagukban (C betáplált anyag), és a 10 tömeg% n-decánt tartalmazó C₉+ aromásokat (D betáplált anyag).

A három fenti katalizátor-készítménnyel mind a négy betáplált anyagra kapott eredményeket a XVI. táblázat szemlélteti.

XVI. táblázat

	20. példa	21. példa	22. példa
„A” betáplált anyag, kon- verzió, %			
trimetil-ben- zol	62	57	54
etil-toluol	55	68	70
C ₁₀ aromások	37	49	39
xilol/benzol mólárány	2,86	1,96	1,79
„B” betá- plált anyag, konverzió, %			
trimetil-ben- zol	53	52	58
etil-toluol	51	55	68
C ₁₀ aromások	15	35	31
xilol/benzol mólárány	3,85	3,03	2,70
„C” betá- plált anyag, konverzió, %			
trimetil-ben- zol	44	40	52
etil-toluol	66	66	77
C ₁₀ aromások	<1	31	31
xilol/benzol mólárány	5,88	5,26	6,67

	20. példa	21. példa	22. példa
„D” betáplált anyag, konverzió, %			
trimetil-benzol	21	34	34
etil-toluol	42	56	68
C ₁₀ aromások	–	9	17
xilol/benzol mólarány	2,86	4,55	5,88

Mindegyik példában 10 ml, 0,25–0,84 mm mére aprított katalizátorkészítményt vittünk be rozsdamentes acélreaktorba, amit 427 °C konstans reakcióhőmérsékleten és 1825 kPa nyomáson tartottuk áramló hidrogénben. Megkezdjük a szénhidrogének, vagyis a toluol és a fenti C₉+ aromások betáplálását 2,5 tömeg/óra/térsebességgel, és az anyagmérlegeket 48 üzemóra után állapítottuk meg.

A három katalizátor közül a béta-zeolit (20. példa) mutatta a legnagyobb átalakítási szelektivitást, vagyis a legnagyobb xilol/benzol mólarányt (C betáplált anyag). Míg a mordenit (21. példa) és a ZSM–12 zeolit (22. példa) körülbelül azonos teljesítményt nyújtott a toluol diszproporcionálásában (A és B betáplált anyag), addig a ZSM–12 katalizátor katalizálóképessége lényegesen jobb volt, ha a C₉+ aromások mennyisége a betáplált anyagban növekedett (B betáplált anyag). Az aktivitás ugyan mindegyik katalizátornál csökkent paraffin (vagyis n-decén) hozzáadására (D betáplált anyag), de a ZSM–12 zeolitot (22. példa) ez kevésbé érintette, jelezve, hogy ez a zeolit kiváltképpen alkalmas olyan C₉+ aromásokat tartalmazó tápanyagok átalakítási/diszproporcioná-

lasi konverziójához, amelyekből előzőleg a paraffint nem távolították el.

23–27. példa

- 5 Ezek a példák a találmány szerinti zeolit alkalmazását szemléltetik durol konverziójánál. A zeolitot úgy állítjuk elő, hogy 4,49 rész hexametilén-imint adunk 1,00 rész nátrium-aluminátot, 1,00 rész 50%-os nátrium-hidroxid-oldatot, 8,54 rész „Ultrasil VN3”-at és 44,19 rész ionmentesített vizet tartalmazó keverékhez. A reakciókeveréket 143 °C-ra melegítjük, és autoklávban keverve, ezen a hőmérsékleten kristályosítjuk. Amikor az anyag teljesen kikristályosodott, akkor a hexametilén-imin legnagyobb részét az autoklávból ellenőrzött desztillációval eltávolítjuk, a zeolitkristályokat a maradék folyadékból kiszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és szárítjuk. A zeolitkristályok egy részét alumínium-oxiddal keverjük, 65 tömegrész zeolitot és 35 tömegrész Al₂O₃-ot tartalmazó keveréket képezve. A keverékhez vizet adunk, ami lehetővé teszi, hogy az így kapott katalizátort extrudálással formázzuk. A katalizátort 480 °C-on, 3 órán át 3 térfogat/térfogat/perc nitrogénben kalcinálva aktiváljuk, majd ugyancsak 480 °C-on 3 térfogat/térfogat/perc arányban 50 térfogat% levegő/50 térfogat% N₂ keverékkel kezeljük. A hőmérsékletet 3 °C/perc sebességgel 540 °C-ra emeljük, és végül 3 órán át 540 °C hőmérsékleten 3 térfogat/térfogat/perc arányban 100%-os levegővel kezeljük.
- 30 Az alkalmazott betáplált anyag körülbelül 25 tömeg% durol és 75 tömeg% benzol keveréke volt. A hőmérsékletet, a nyomást, hidrogén/szénhidrogén arányt, a tömeg/óra/térsebességet (a zeolitra számítva) és az egyes példákban kapott termeloszlásokat a XVII. táblázat szemlélteti.

XVII. táblázat

Reakcióköri eredmények	Betáplált anyag	23	24	25	26	27	28	29	30
Hőmérséklet, °C	–	316	371	371	371	427	428	428	428
töm./óra/térseb. (zeolitra)	–	4,3	4,0	4,0	4,1	4,1	4,0	4,1	4,1
nyomás, kPa		4240	4240	4240	4240	4445	4445	4445	4514
H ₂ /CH mólarány	–	2	2	2	2	2	2	2	2
Termeloszlás tömeg%									
C ₅ –	–	0,2	0,2	0,2	0,1	1,2	0,9	0,9	0,7
benzol	75,2	70,6	69,2	70,6	71,6	66,1	63,9	63,7	66,0
toluol	–	5,3	5,9	4,4	3,6	10,6	9,9	9,3	8,7
etil-benzol	–	0,1	0,2	0,2	0,2	0,9	0,8	0,7	0,6
xilolok	–	1,5	1,6	1,1	0,9	2,0	3,7	3,5	3,3

etil-toluolok	-	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
trimetil-benzolok	0,2	5,9	7,2	5,7	4,7	8,5	8,8	8,7	8,1
durol	24,6	14,5	13,7	15,5	16,5	9,0	10,3	11,3	10,8
ismeretlen frakciók	-	1,9	1,9	2,2	2,3	1,5	1,6	1,8	1,7
		100	100	100	100	100	100	100	100
durolkonverzió, %		41,1	44,3	37,0	32,9	63,4	58,1	54,1	56,1

Reakciókeverék	Betáplált anyag	31	32	33	34	35	36	37
Hőmérséklet, °C	-	428	428	428	428	454	454	454
töm./óra/térséb. (zeolit-ra)	-	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0	4,0
nyomás, kPa	-	4376	4376	4445	4445	4376	4376	4376
H ₂ /CH mól-arány	-	2	2	2	2	2	2	2
Termékeloszlás tömeg%								
C ₅ -	-	1,1	0,8	0,9	0,7	1,6	1,5	1,3
benzol	75,2	66,3	63,9	64,0	69,0	52,8	63,5	61,4
toluol	-	8,3	8,7	8,7	7,6	13,1	12,4	12,5
etil-benzol	-	0,6	0,6	0,6	0,5	1,0	1,0	1,0
xilolok	-	3,1	3,3	3,3	2,7	4,8	4,5	4,6
etil-toluolok	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
trimetil-benzolok	0,2	7,8	8,6	8,6	7,2	8,1	7,9	8,5
durol	24,6	10,9	12,0	11,9	10,6	7,3	7,8	9,1
ismeretlen frakciók	-	1,8	2,0	1,9	1,6	1,2	1,3	1,5
		100	100	100	100	100	100	100
durolkonverzió, %		55,7	51,2	51,6	56,9	70,3	68,3	63,0

Az adatok azt mutatják, hogy az I-IV. táblázat szerinti zeolitok hatásosak a durol/benzol tápanyag-model átalakítására. 315–427 °C között 33–70%-os durol-konverzió volt megfigyelhető. A szelektivitás a toluolra 3–13% és a xilolokra 1–5%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás legalább egy C₉+ aromás vegyületet tartalmazó kiindulási anyag átalakítására C₆–C₈ aromás vegyületeket tartalmazó terméké, amelynek során a fenti kiindulási anyagot 290 °C és 538 °C közötti hőmérsékleten 1–3 befogási indexszel rendelkező zeolit konverziós katalizátorral hozzuk érintkezésbe, *azzal jellemezve*, hogy zeolitiként olyan zeolitot alkalma-

50 zunk, amelynek röntgendiffrakciós spektruma az alábbi vonalakat mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás I/I ₀ × 100
3,0 ± 0,22	0–40
2,21 ± 0,13	0–20

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

55 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy zeolitiként béta-zeolitot vagy ZSM-12 zeolitot alkalmazunk.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

60 3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek röntgendiffrakciós spektruma az alábbi vonalakat mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás $I/I_0 \times 100$
$3,00 \times 0,22$	0–40
$2,21 \times 0,13$	0–20
$0,391 \times 0,007$	20–100

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek röntgen-diffrakciós spektruma az alábbi vonalakat mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás $I/I_0 \times 100$
$3,00 \times 0,22$	0–40
$2,21 \times 0,13$	0–20
$0,600 \times 0,01$	0–40
$0,406 \times 0,007$	0–60
$0,391 \times 0,007$	20–100

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek röntgen-diffrakciós spektruma az alábbi vonalakat mutatja:

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás $I/I_0 \times 100$
$3,00 \times 0,22$	0–40
$2,21 \times 0,13$	0–20
$1,236 \times 0,04$	20–100
$1,102 \times 0,02$	20–60
$0,883 \times 0,014$	20–100
$0,686 \times 0,014$	0–40
$0,618 \times 0,012$	20–100
$0,600 \times 0,010$	0–40
$0,554 \times 0,010$	0–40
$0,492 \times 0,009$	0–20
$0,464 \times 0,008$	0–20
$0,441 \times 0,008$	0–40
$0,425 \times 0,008$	0–20
$0,410 \times 0,007$	0–60
$0,406 \times 0,007$	0–60
$0,391 \times 0,007$	20–100
$0,375 \times 0,006$	0–40

Síkok közötti távolság d [nm]	Relatív intenzitás $I/I_0 \times 100$
$0,356 \times 0,006$	0–40
$0,342 \times 0,006$	60–100
$0,330 \times 0,005$	0–40
$0,320 \times 0,005$	0–40
$0,314 \times 0,005$	0–40
$0,307 \times 0,005$	0–20
$0,299 \times 0,005$	0–20
$0,282 \times 0,005$	0–20
$0,278 \times 0,005$	0–20
$0,268 \times 0,005$	0–20
$0,259 \times 0,005$	0–20

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek egyensúlyi adszorpciós kapacitása 4,5 tömeg%-nál nagyobb ciklohexángőzre és 10 tömeg%-nál nagyobb n-hexángőzre.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

7. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan zeolitot alkalmazunk, amelynek összetétele az $X_2O_3:(n)YO_2$ moláris viszonyt, ahol n értéke legalább 10, X háromvegyértékű elem és X négyvegyértékű elem, magába foglalja.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy X alumínium és Y szilícium.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy C_9+ aromás vegyületként a kiindulási anyagban trimetil-benzolokat, dimetil-etil-benzolokat, dietil-benzolokat vagy ezek keverékeit alkalmazzuk.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

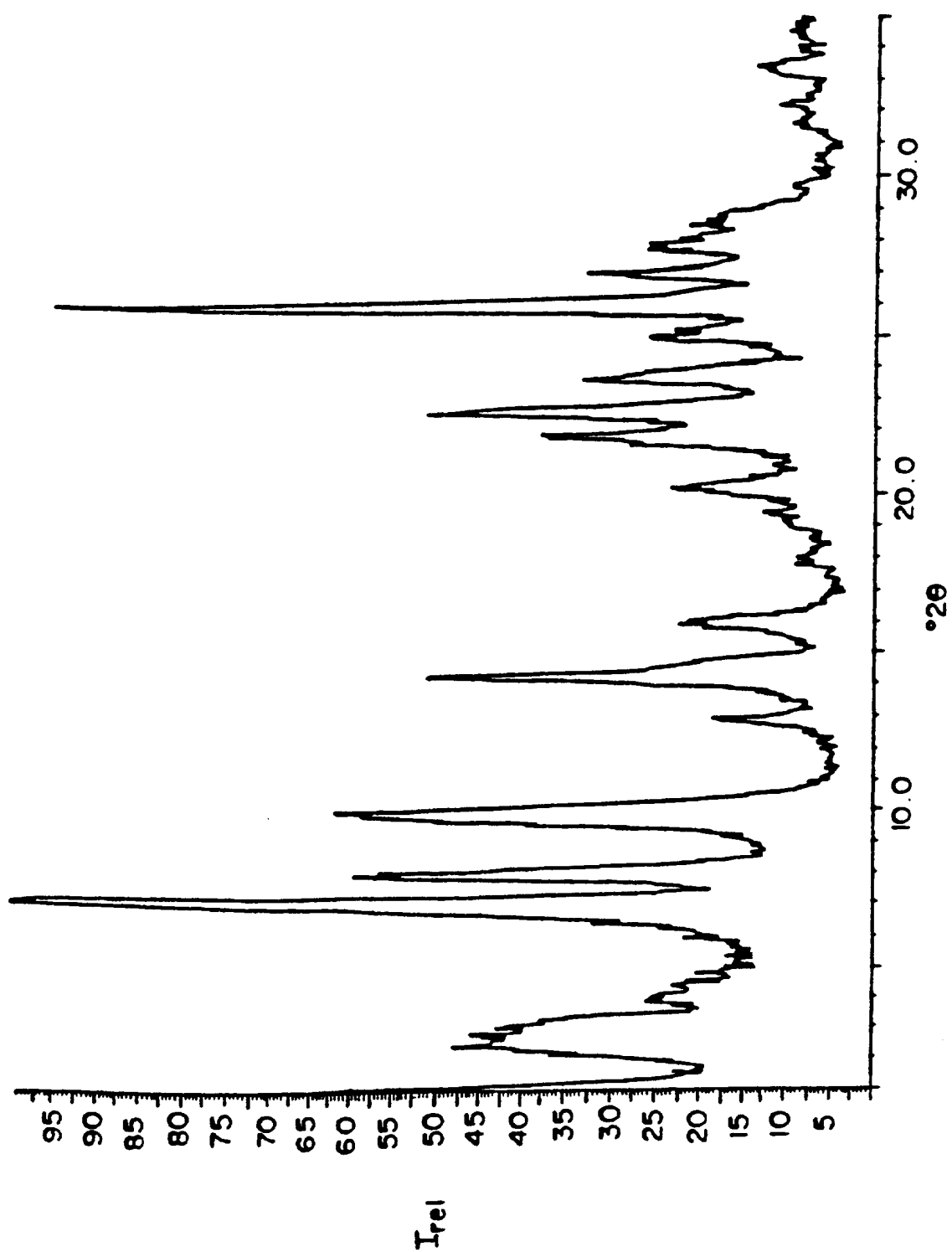
10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a teljes betáplált anyagban legalább 3 tömeg% C_9+ aromás vegyületet alkalmazunk, a betáplált anyag kiegyenlítő anyagaként pedig toluolt és/vagy benzolt.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

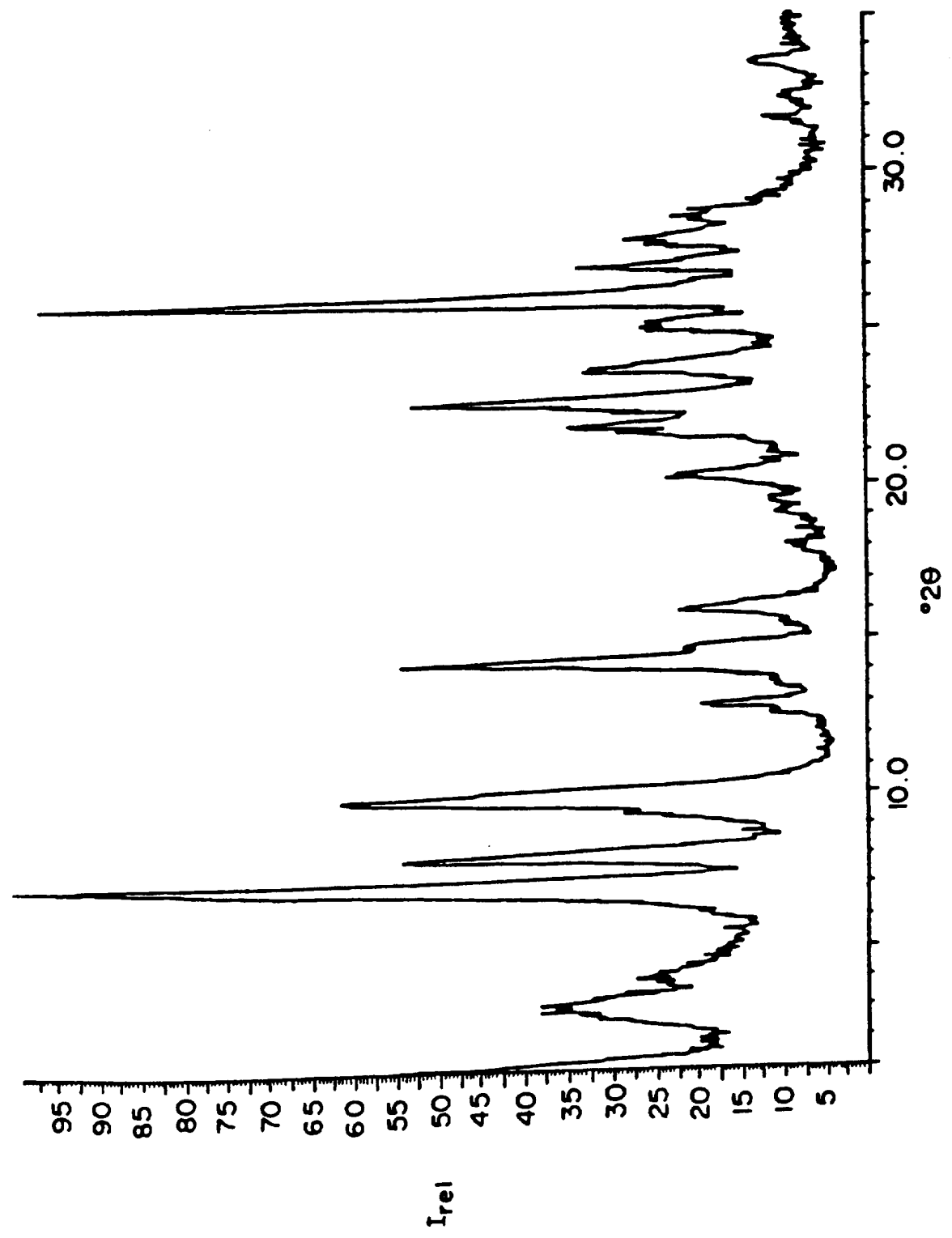
11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy konverziós körülményeként 90–675 °C hőmérsékletet, 100–7000 kPa nyomást és 0,1–500 hidrogén-szénhidrogén mólarányt alkalmazunk.

(Elsőbbség: 1990. 01. 24.)

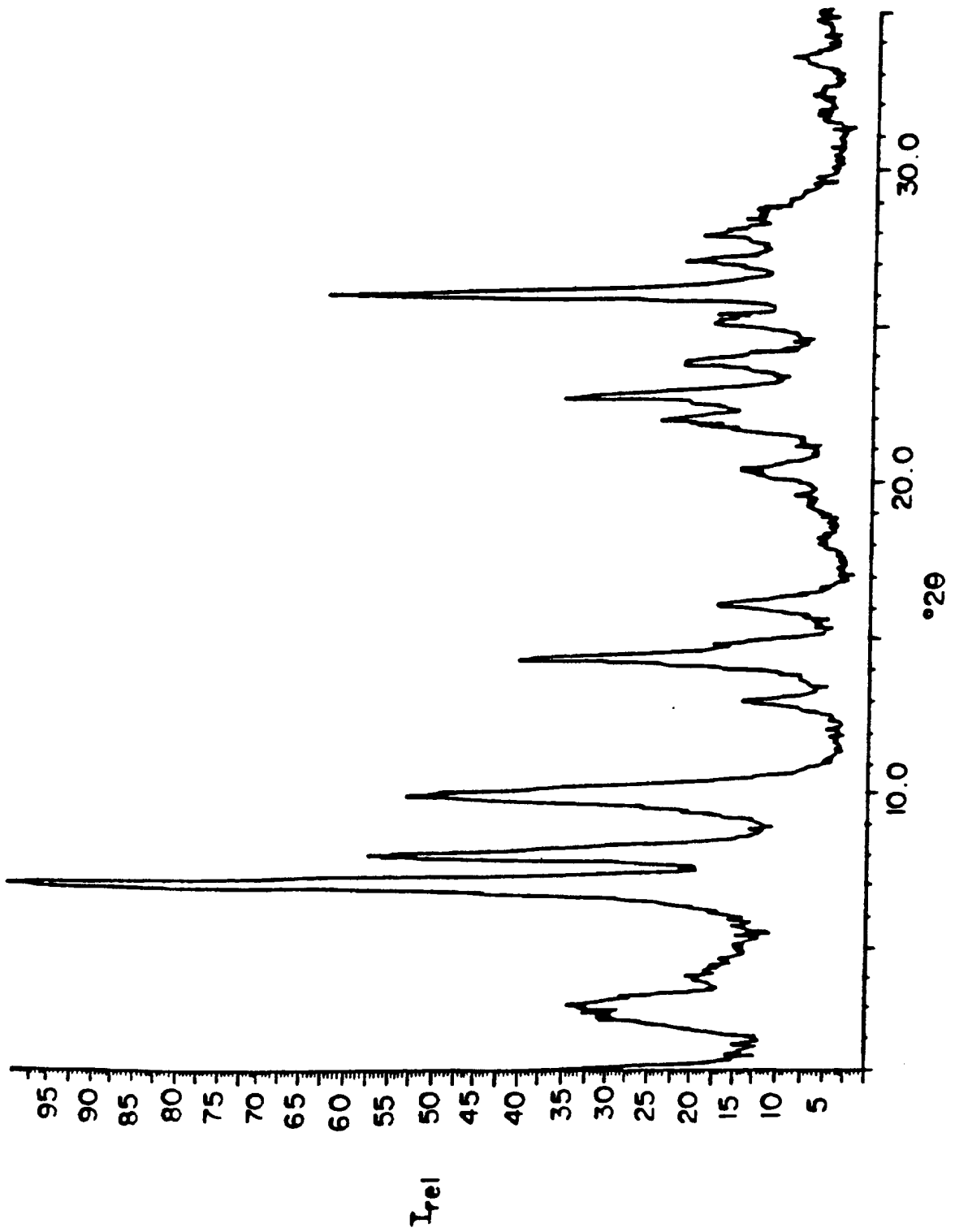
HU 212 752 B
Int. Cl.⁶: C 07 C 4/14



1. ábra

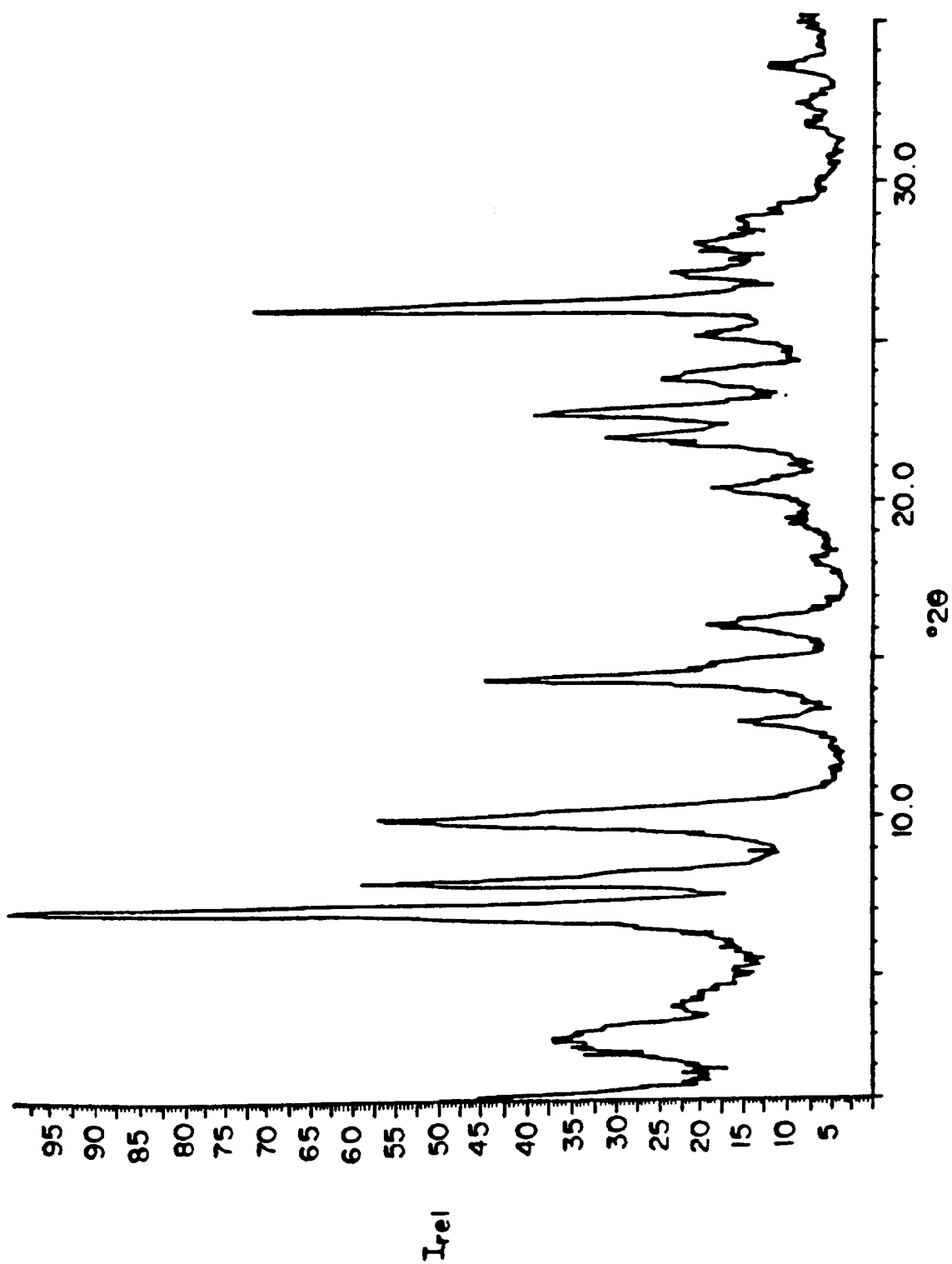


2. ábra



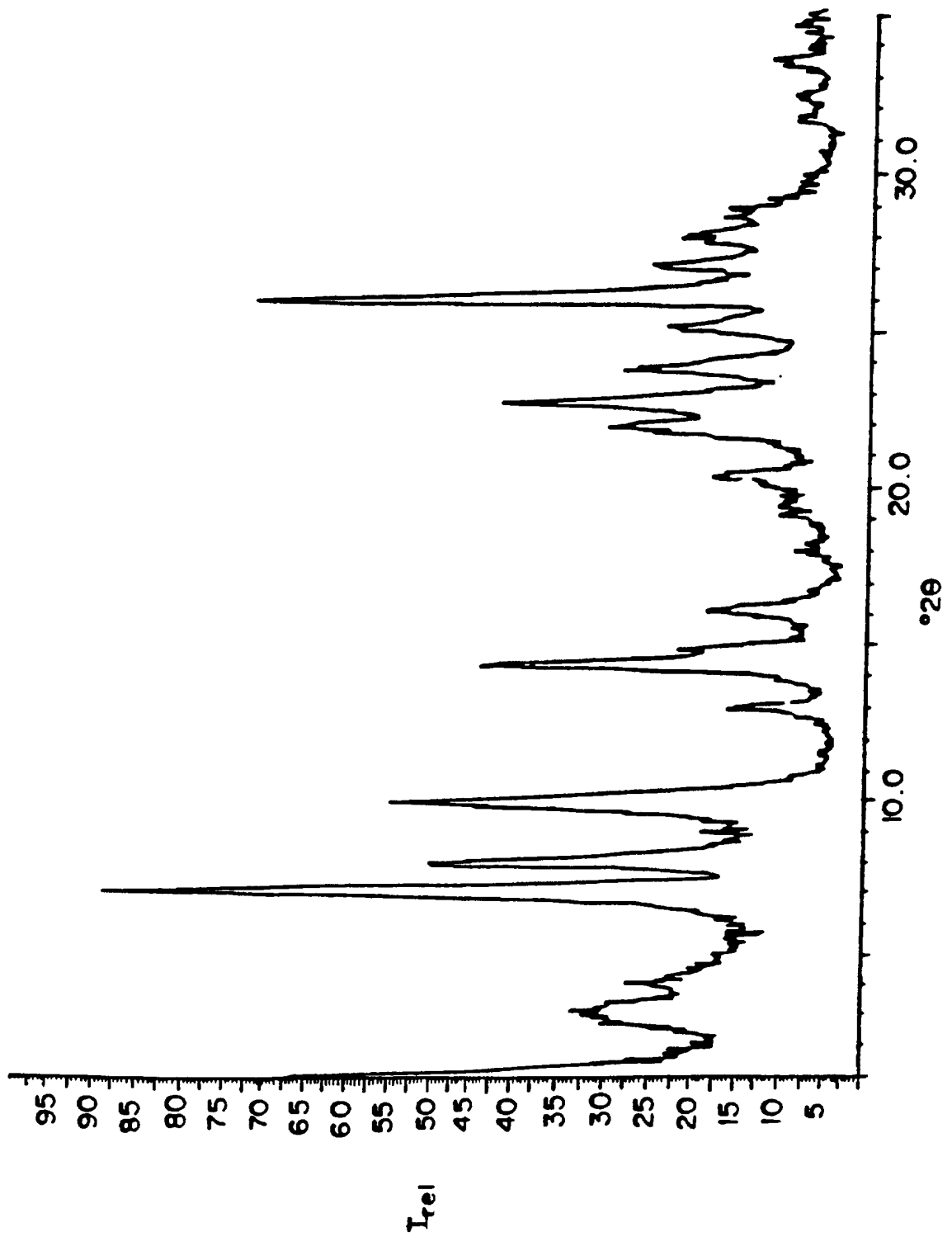
3. ábra

HU 212 752 B
Int. Cl.⁶: C 07 C 4/14



4. ábra

HU 212 752 B
Int. Cl. 6: C 07 C 4/14



5. ábra