



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

262430
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 33/113

(22) Přihlášeno 13 03 86

(21) (PV 1742-86.Z)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 07 89

(72)

Autor vynálezu

TARAMASSO MARCO, SAN DONATO MILANESSE, FORLANI ORFEO,
MILÁN, MANARA GIOVANNI, NOTARI BRUNO, SAN DONATO
MILANESSE (Itálie)

(73)

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi
atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasycených uhlovodíků

1

Postup alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasycených uhlovodíků na alkylaromatické uhlovodíky nebo na uhlovodíky s vysokým oktanovým číslem se provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem, který má porézní krystalickou strukturu, specifický povrch větší než 150 m²/g a odpovídá obecnému vzorci

Si . {0,0012 až 0,0050} Al . O_y,

ve kterém se hodnota y pohybuje v rozmezí od 2,0018 do 2,0075, přičemž molový poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému se v látce pohybuje v rozmezí od 38 do 816, při teplotě v rozmezí od 250 do 500 °C a při tlaku v rozmezí od 1,5 do 2,5 MPa.

2

Vynález se týká způsobu alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasycených uhlovodíků na alkylaromatické uhlovodíky nebo na uhlovodíky s vysokým oktanovým číslem, přičemž se tento postup provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky je známo mnoho katalytických látek, používaných pro nejrůznější alkylační reakce, mezi kterými jsou rovněž materiály na bázi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, připravované syntetickým způsobem nebo volně se vyskytující v přírodě.

Do skupiny těchto materiálů náleží rovněž látky, nazývané zeolity, které jsou vhodné jako adsorbenty, a dále molekulová síta, přičemž tyto látky mají katalytické vlastnosti, kterých je možno využít při nejrůznějších reakcích, jako jsou alkylace, izomerizace, hydratace, krakování, hydrogenační krakování a podobně.

V těchto uvedených materiálech se obsah oxidu hlinitého vzhledem k oxidu křemičitému pohybuje v širokých mezích. Maximální poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému je 100:1, avšak tento poměr je obvykle mnohem nižší a výhodně leží v okolí hodnoty 2.

Aby mohly být tyto materiály, které obsahují hliník v čtyřstěnové konfiguraci jako náhradu za křemík, elektricky neutrální musí obsahovat kationty schopné vyrovnávat náboje vzniklé v důsledku přítomnosti atomů hliníku uspořádaných v čtyřstěnové konfiguraci.

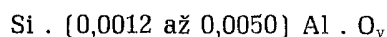
Protonická acidita těchto zeolitů může být odvozována od vodíkových atomů, které byly zavedeny jako náhrada za uvedené kationty. Na druhé straně krystalické oxidy křemičité, vzhledem ke svému vnitřnímu charakteru, neobsahují protonické náboje a tudíž nemohou vykazovat kyselý charakter, který nesouvisí s kyselinou křemičitou.

Podle dosavadního stavu techniky je známo mnoho typů krystalického oxidu křemičitého počínaje krystobalitem a konče tridymitem a keatitem, a kromě toho je známo mnoho dalších látek na bázi oxidu křemičitého, které jsou připravovány postupem známými z literatury. Například podle Heidemann, viz. Beitr. Min. Petrog. 10, 242, 1964, je možno získat reakcí amorfního oxidu křemičitého s 0,55 % hydroxidu draselného při 180 °C, která se provádí po dobu dvou a půl dne, krystalický oxid křemičitý, zvaný silika X, který má specifický povrch asi 10 m²/g a malou stabilitu, neboť během asi pěti dnů přechází na krystobalit a potom na křemen. Flanigen a kol. uvádí v Nature, 271, 512, 1978 postup získání krystalického oxidu křemičitého, zvaného silikalit, s velkým specifickým povrchem, přičemž vzhledem k hydrofobní povaze tohoto materiálu bylo navrženo jeho použití pro čištění

tění vod znečištěných organickými látkami.

Úkolem uvedeného vynálezu je navrhnout postup alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasycených uhlovodíků na alkylaromatické uhlovodíky nebo na uhlovodíky s vysokým oktanovým číslem, který byl účinným způsobem katalyzován krystalickým oxidem křemičitým modifikovaným hliníkem, přičemž by byla zachována nezměněná stabilita oxidu křemičitého. Rovněž je cílem vynálezu možnost úpravy acidity a tím i katalytické aktivity tohoto materiálu, který by byl takto vhodně upravován pro účely dané konkrétní reakce.

Podstata způsobu alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasycených uhlovodíků na alkylaromatické uhlovodíky nebo na uhlovodíky s vysokým oktanovým číslem, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem, který má porézní krystalickou strukturu, specifický povrch větší než 150 m²/g a odpovídá obecnému vzorci



kde y se pohybuje v rozmezí od 2,0018 do 2,0075, přičemž molový poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému SiO₂ : Al₂O₃ se pohybuje u této sloučeniny v rozmezí od 38 do 816, při teplotě v rozmezí od 250 do 500 °C a při tlaku v rozmezí od 1,5 do 2,5 MPa.

Výhodou postupu podle uvedeného vynálezu je velký specifický povrch použitého materiálu na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem, přičemž je tato látka během provádění alkylace velmi stabilní a lze ji snadno regenerovat a opětovně použít.

Podle uvedeného vynálezu se pro uvedené reakce používá materiálů s vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu hlinitému, které však nejsou zeolity, poněvadž minimální množství v nich obsaženého hliníku nemůže zajistit strukturu krystalického hlinítokřemičitanu.

Na druhé straně se tyto použité materiály zcela jasně odlišují od krystalických oxidů křemičitých v tom, že zavedením nepatrného množství hliníku dochází k velkým změnám kyselosti v tomto materiálu.

Tyto výše uvedené materiály na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem mají protonickou aciditu rovnou nebo větší než jakou mají protonické formy zeolitů a současně si zachovávají velmi vysokou strukturní stabilitu krystalického oxidu křemičitého, což je opačný trend, než lze pozorovat u protonických forem zeolitů typu A, X a Y (s jedinou výjimkou materiálů ze skupiny mordenitů), které jsou poměrně labilní a mají tendenci snadno přecházet na

stabilnější směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého.

Směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého (silikaaluminy) jako takové mají poněkud nižší aciditu. Například běžně obchodně dostupné směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého s obsahem 25 % hmotnosti oxidu hlinitého mají koncentraci řádů $1 \cdot 10^{-3}$ mekv. H^+ na gram katalyzátoru.

Dále bylo podle vynálezu zcela neočekávatelně zjištěno, že vhodným dávkováním množství hliníku v materiálu lze nastavit jeho aciditu tak, aby byla přizpůsobena konkrétnímu rozmezí vyžadovanému druhem reakce, pro kterou je tento materiál určen.

V materiálu, použitém pro postup podle uvedeného vynálezu, na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem, který má výše uvedený obecný vzorec, může být přítomno větší nebo menší množství krystalické vody, což závisí na způsobu přípravy tohoto materiálu, resp. na teplotě kalcinace.

Tento materiál na bázi oxidu křemičitého, který je modifikován hliníkem, lze obecně použít následujícího postupu. Derivát křemíku a derivát hliníku se nechají reagovat ve vodném, alkoholickém nebo vodně-alkoholickém roztoku s látkou působící klatratotvorně nebo archivoltotvorně, přičemž se popřípadě přidá jedno nebo více mineralizačních činidel pro podpoření krystalizace a popřípadě ještě anorganická bazická sloučenina. Získaná směs se nechá krystalovat v uzavřeném prostředí po dobu, která se obecně může pohybovat v rozmezí od několika hodin do mnoha dní, při teplotě v rozmezí od 100 do 220 °C, výhodně při teplotě v rozmezí od 150 do 200 °C, po dobu 1 týdne. Získaný produkt se potom nechá ochladit a po odfiltrování se vysuší a kalcinuje při teplotě v rozmezí od 300 do 700 °C, ve výhodném provedení při teplotě 550 °C, po dobu v rozmezí od 2 do 24 hodin. Následuje promytí tohoto materiálu za účelem odstranění případně přítomných iontově vyměnitelných kationtových nečistot vroucí destilovanou vodou obsahující rozpustěnou amonnou sůl, přičemž je možno rovněž výhodně použít dusičnanu nebo acetátu, a potom znovu opakovat výše uvedenou kalcinaci.

Deriváty křemíku mohou být vybrány ze skupiny zahrnující jakýkoliv materiál na bázi oxidu křemičitého, například silikagel (bez ohledu na způsob jeho přípravy) a tetraalkylorthokřemičitan, jako je například tetraethylorthokřemičitan a tetramethylorthokřemičitan.

Deriváty hliníku je možno výhodně vybrat ze skupiny zahrnující soli hliníku, například dusičnanu a octanu.

Látky s archivoltotvorným nebo klatratotvorným účinkem mohou být vybrány ze skupiny zahrnující terciární aminy, aminoalkoholy, aminokyseliny, polyalkoholy a kvartérní amonné báze, jako jsou například tetraalkylamonné báze obecného vzorce

NR_4OH , ve kterém R představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 5 atomů uhlíku, nebo tetraarylamonné báze obecného vzorce NA_4OH , kde A je fenylový nebo alkyl-fenylový zbytek.

Úkolem klatratotvorných nebo archivoltotvorných látek je přispívat k požadované krystalické struktuře s póry o definované velikosti, a proto jsou tyto látky tvořeny molekulami odpovídající velikosti.

Mineralizační přísady mohou být vybrány ze skupiny hydroxidů nebo halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako jsou například hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, bromid draselný, bromid sodný, jodid sodný, jodid vápenatý a bromid vápenatý.

Přidávaná anorganická bazická sloučenina může být vybrána ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, výhodně hydroxid sodný, hydroxid draselný a hydroxid vápenatý, a amoniak.

Množství použité anorganické bazické sloučeniny a/nebo klatratotvorného činidla je zpravidla u postupu přípravy těchto materiálů na bázi oxidu křemičitého, modifikovaného hliníkem, nižší než stechiometrické množství požadované vzhledem k oxidu křemičitému, a ve výhodném provedení se pohybuje v rozmezí od 0,05 molu až 0,50 molu na mol oxidu křemičitého.

Takto získané materiály na bázi oxidu křemičitého modifikované hliníkem jsou charakterizovány aciditou protonického typu, která může být upravována měněním zaváděného substituujícího kationtu. Pro čistý oxid křemičitý platí, že počet miliekvivalentů vodíkových iontů je $1 \cdot 10^{-3}$ na gram materiálu, přičemž tato acidita může být zvýšena zavedením hliníku výše popsaným způsobem až na hodnotu $1 \cdot 10^{-1}$ miliekvivalentů vodíkových iontů na gram materiálu.

Materiály získané shora uvedeným postupem, které se používají jako katalyzátory pro postup podle uvedeného vynálezu, jsou charakterizovány definovanou krystalickou strukturou a velkým specifickým povrchem, který je větší než 150 m²/g a dosahuje zpravidla hodnot 300 až 500 m²/g.

Přítomnost hliníku takto silně modifikuje aciditu oxidu křemičitého a příznivě působí na vznik krystalických materiálů, jejichž spektra buď jsou velmi podobná spektrům uváděným v literatuře pro krystalický oxid křemičitý nazývaný silikalit [viz. Nature, 271, 512, 1978], nebo se od nich naopak značně liší.

Tento oxid křemičitý modifikovaný hliníkem může být použit pro alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasyčených uhlovodíků podle uvedeného vynálezu buď ve formě, v jaké je připraven, nebo

jako rozptýlený na nosiči více nebo méně inertním, který může mít velký nebo malý specifický povrch a porózititu.

Nosičový materiál má za úkol zvýšit fyzikální stabilitu a mechanickou odolnost a popřípadě katalytické vlastnosti materiálu. Pro postup přípravy látek nanesených na nosičovém materiálu je možno použít kteroukoliv ze známých metod.

Množství nosičového materiálu může v konečném prostředí činit 1 až 90 % hmotnostních, ve výhodném provedení 5 až 60 % hmotnostních.

Jako příklady výhodných nosičových materiálů pro tyto účely lze uvést různé hliníky, oxid křemičitý, oxid hlinitý, infuzoriovou hlinku, směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého (silikoaluminu) a podobné další materiály.

Tento oxid křemičitý modifikovaný hliníkem je možno dále použít nejen pro účely uvedeného vynálezu, ale je možno jej použít i pro další reakce, jako jsou: alkylace toluenu methanolem na xylen, převážně p-xylen, disproportionace toluenu za vzniku převážně p-xyleny, konverze dimethyletheru a/nebo methanolu nebo jiných alkoholů na uhlovodíky, například olefiny a aromáty, krakování a hydrogenační krakování, izomerizace normálních parafinů a naftenů, polymerace sloučenin, které obsahují olefinické nebo acetylenové vazby, reformování, izomerizace polyalkylsubstituovaných aromátů, jako je o-xylen, disproportionace aromátů, zejména toluenu, konver-

ze alifatických karbonylových sloučenin na alespoň částečně aromatické uhlovodíky, oddělování ethylbenzenu od ostatních C₈ aromatických uhlovodíků, hydrogenace a dehydrogenace uhlovodíků a methanizace.

V dalším bude uvedeno několik praktických příkladů provedení postupu podle uvedeného vynálezu, přičemž budou rovněž připojeny příklady přípravy materiálu na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem, kterého se používá v tomto postupu podle vynálezu.

Příklad 1

V tomto příkladu bude ilustrována aktivita katalyzátoru s označením TRS-22, jehož postup přípravy a charakteristika budou uvedeny dále v příkladu 8 (o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-1}$ mekv. H⁺/g) při alkylaci benzenu ethylenem.

Podle tohoto provedení bylo do elektricky vyhřívaného trubkového reaktoru o vnitřním průměru 8 milimetrů vloženo 1,2 mililitru (0,8 gramu) katalyzátoru TRS-22 o velikosti částic v rozmezí od 600 do 300 μ m. Benzen byl přiváděn dávkovacím čerpadlem nejprve do předehřívací zóny, kde se smíchal s předem zvoleným průtočným množstvím ethylenu, a potom do reaktoru. Reakční produkty byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

TABULKA č. 1

Alkylace benzenu ethylenem

katalyzátor: TRS-22, tlak: 2 MPa, prostorová rychlost kapalné fáze: 14 h⁻¹, molární poměr C₆H₆ : C₂H₄ = 7

Doba provozu (h)	Teplota (°C)	Obsah ethylbenzenu v produktu (% molární)	Obsah diethylbenzenu v produktu (% molární)	Konverze ethylenu (%)
10	440	13,8	1,50	100,0
50	440	13,7	1,55	100,0
100	440	13,9	1,45	100,0
150	440	13,9	1,45	100,0
200	440	13,8	1,50	100,0
250	440	11,9	0,80	80,8
300	440	8,2	0,25	51,8
320	470	11,5	0,70	76,7
350	470	10,9	0,65	72,6
400	470	10,3	0,60	68,2

Příklad 2

V tomto příkladu bude ilustrován postup s regenerací katalyzátoru.

Katalyzátor s označením TRS-22, který byl použit v postupu podle příkladu 1, byl po 400 hodinách provozu regenerován, přičemž tato regenerace byla prováděna po dobu 5 hodin při teplotě 550 °C ve vhodně

upraveném proudu vzduchu. Po dokončení regenerace byl systémem po dobu 1 hodiny proháněn dusík, což bylo prováděno rovněž při teplotě 550 °C, a potom byla znovu zahájena reakce podle příkladu 1 za uvedených podmínek.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 2.

TABULKA č. 2

Alkylace benzenu ethylenem

Katalyzátor: regenerovaný TRS-22, tlak: 2 MPa, prostorová rychlost kapalné fáze: 14 h⁻¹, molární poměr C₆H₆ : C₂H₄ = 7

Doba provozu (h)	Teplota (°C)	Obsah ethylbenzenu v produktu (% molární)	Obsah diethylbenzenu v produktu (% molární)	Konverze ethylenu (%)
10	440	13,7	1,55	100,0
50	440	13,6	1,40	97,6
100	440	13,8	1,50	100,0
150	440	13,9	1,45	100,0
200	440	13,7	1,55	100,0
250	440	12,2	0,95	83,9
300	440	10,3	0,60	68,45
350	440	9,8	0,38	62,85

Příklad 3

V tomto příkladu provedení bude ilustrována aktivita katalyzátoru s označením TRS-0, jehož postup přípravy a charakteristika budou uvedeny v příkladu 9, při alkylaci benzenu ethanolém.

Do elektricky vyhřívaného trubkového reaktoru o vnitřním průměru 8 milimetrů bylo vloženo 1,2 mililitru (0,8 gramu) ka-

talyzátoru o velikosti části 600 — 300 μm. Dávkovacím čerpadlem byla potom přivedena reakční směs, sestávající z benzenu a ethanolu v molárním poměru 5 : 1, nejprve do předehřívací zóny a potom do reaktoru.

Tato reakce byla prováděna při teplotě 440 °C, přičemž reakční produkty byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 3.

TABULKA č. 3

Alkylace benzenu ethanolém

Katalyzátor: TRS-0, teplota: 440 °C, tlak: 2 MPa, prostorová rychlost kapalné fáze: 10 h⁻¹, molární poměr C₆H₆ : C₂H₅OH = 4

Doba provozu (h)	Obsah ethylbenzenu v produktu (% molární)	Obsah diethylbenzenu v produktu (% molární)	Konverze C ₂ H ₅ OH (%)
50	19,0	1,2	100
100	19,0	1,2	100
150	19,0	1,2	100
200	19,0	1,2	100
300	19,0	1,2	100
400	19,0	1,2	100

Příklad 4

V tomto příkladu bude ilustrována aktivita katalyzátoru s označením TRS-57, jehož postup přípravy a charakteristiky budou uvedeny v následujícím příkladu 13, při alkylaci benzenu ethylenem.

Podle tohoto příkladu byla reakce prováděna v trubkovém reaktoru s pevným ložem o vnitřním průměru 8 milimetrů s elektrickým vyhříváním. Do reaktoru bylo

uvedeno 1,2 milimetru (0,85 gramu) katalyzátoru o velikosti částic v rozmezí od 600 do 300 μm . Dávkovacím čerpadlem byl potom přiváděn benzen nejprve do předehřívacího systému (kde se benzen smíchal s předem zvoleným průtočným množstvím ethylenu) a potom do reaktoru. Proud vystupující z reaktoru byl analyzován plynovým chromatografem. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 4.

TABULKA č. 4

Alkylace benzenu ethylenem

Katalyzátor: TRS-57, tlak: 2 MPa, teplota: 440 °C, prostorová rychlost kapalné fáze: 14 h⁻¹, molární poměr C₆H₆ : C₂H₄ = 7

Doba provozu (h)	Množství ethylbenzenu v produktu (% molární)	Množství diethylbenzenu v produktu (% molární)	Konverze ethylenu (%)
10	13,9	1,35	100,0
50	13,9	1,35	100,0
100	14,0	1,30	100,0
150	13,8	1,30	98,8
200	13,9	1,35	100,0
250	13,7	1,28	97,9
300	12,5	1,02	87,6
350	11,3	0,90	78,9

Příklad 5

V tomto příkladu provedení byl stejný katalyzátor, který byl použit pro alkylaci benzenu ethylenem v příkladu 4, s označením TRS-57 podroben regeneraci in situ, přičemž tato regenerace byla provedena proudem vzduchu, který byl zředěn dusíkem při teplotě 500 °C.

Po skončené regeneraci byl tento katalyzátor znovu použit pro alkylaci benzenu ethylenem. Z hodnot uvedených v následující tabulce č. 5 je zřejmé, jak je jednoduché a výhodné regenerovat tento katalyzátor, což je jedna z výhod postupu podle uvedeného vynálezu.

TABULKA č. 5

Alkylace benzenu ethylenem

Katalyzátor: regenerovaný TRS-57, tlak: 2 MPa, teplota: 440 °C, prostorová rychlost kapalné fáze: 14 h⁻¹, molární poměr C₆H₆ : C₂H₄ = 7

Doba provozu (h)	Obsah ethylbenzenu v produktu (% molární)	Obsah diethylbenzenu v produktu (% molární)	Konverze ethylenu (%)
10	14,0	1,30	100,0
50	13,9	1,35	100,0
100	13,8	1,40	100,0
150	13,9	1,35	100,0
200	13,8	1,40	100,0
250	13,2	1,19	93,8
300	12,8	0,95	88,5

Příklad 6

V tomto příkladu provedení bude ilustrována aktivita katalyzátoru s označením TRS-57, jehož postup přípravy a charakteristiky budou uvedeny v příkladu 13, při alkylaci benzenu ethanolem.

Reakce podle tohoto příkladu byla prováděna tak, že do elektricky vyhříváného trubkového reaktoru s pevným ložem bylo vlo-

ženo 1,2 mililitru (0,85 gramu) katalyzátoru o velikosti částic v rozmezí od 600 do 300 μm . Dávkovacím čerpadlem byla uváděna reakční směs obsahující benzen a ethanol, nejdříve do předehřívací zóny a potom do reaktoru. Výstupní proud byl analyzován metodou plynové chromatografie. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 6.

TABULKA č. 6

Alkylace benzenu ethanolém

Katalyzátor: TRS-57, tlak: 2 MPa, teplota: 440 °C, prostorová rychlost kapalně fáze: 10 h⁻¹, molární poměr C₆H₆ : C₂H₅OH = 5

Doba provozu (h)	Obsah ethylbenzenu v produktu (% molární)	Obsah diethylbenzenu v produktu (% molární)	Konverze C ₂ H ₅ OH (%)
50	18,8	1,3	100
100	19,0	1,2	100
150	18,8	1,3	100
200	19,0	1,2	100
250	19,0	1,2	100
300	19,0	1,2	100
400	19,0	1,2	100

Specifickým rysem postupu podle uvedeného vynálezu je použití oxidu křemičitých modifikovaných hliníkem jako katalyzátorů alkylace C₄ uhlovodíků, olefinů a/nebo parafinů na uhlovodíky s vysokým oktanovým číslem. Jak bylo uvedeno výše, jsou tyto oxidy křemičité porézní a mají specifický povrch větší než 150 m²/g, přičemž jejich obecný vzorec byl uveden v popisné části.

V následujícím příkladu je ilustrována tato specifická aplikovatelnost oxidů křemičitých modifikovaných hliníkem podle uvedeného vynálezu.

Příklad 7

Pro alkylaci isobutanu normálními buteny

TABULKA č. 7

Tlak: 2 MPa, molární poměr isobutenu k n-butenu: 15

Teplota (°C)	Prostorová rychlost (h ⁻¹)	Alkylace vztažená na buteny (%)	Složení produktů
250	1,3	100	asi 90 % isoparafinů + asi 20 % aromátů
350	1,3	100	asi 50 % isoparafinů + asi 50 % aromátů
350	5,0	90	asi 70 % isoparafinů + asi 30 % aromátů

Příklad 8

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy a charakteristika krystalického porézního oxidu křemičitého o označení TRS-22, do jehož krystalové mřížky byl zaveden hliník jako náhrada za křemík.

Do skleněné nádoby (pyrexové sklo), která byla udržována pod stálou atmosférou dusíku, bylo vloženo 80 gramů tetraethylorthokřemičitanu, který byl za míchání zahřát na teplotu 80 °C. Potom byl přidán roztok 20 gramů tetrapropylamoniumhydroxidu (získaného z tetrapropylamoniaku a zvlhčeného oxidu stříbrného za účelem získání produktu zbaveného anorganických alkalických bází) v 80 mililitrech destilované vody, přičemž za míchání, které bylo prováděno při uvedené teplotě 80 °C, byla získá-

bylo jako katalyzátoru podle tohoto provedení použito porézního krystalického oxidu křemičitého, jehož postup přípravy a charakteristika budou uvedeny v následujícím příkladu 12, do jehož krystalové mřížky byl zaveden hliník jako náhrada za křemík.

Do malého reaktoru byly vloženy 3 mililitry katalyzátoru (1,9 gramu) o velikosti částic v rozmezí od 600 do 300 μm, přičemž byla provedena výše uvedená reakce. Získané výsledky a podmínky tohoto postupu jsou uvedeny v následující tabulce č. 7.

na homogenní a čirá směs, což trvalo asi 1 hodinu.

Potom bylo přidáno 80 mg dusičnanu hlinitého Al(NO₃)₃·9H₂O, rozpuštěného v 50 mililitrech absolutního ethanolu.

Po tomto přidavku vznikl téměř ihned kompaktní gel, ke kterému byla přidána destilovaná voda do celkového objemu 200 mililitrů, a potom bylo v případě potřeby zahájeno míchání. Směs byla přivedena k varu za účelem dokončení hydrolýzy a oddestilování veškerého ethanolu, tj. jak přidávaného, tak uvolněného hydrolýzou.

Tyto fáze probíhaly po dobu 2 až 3 hodin, přičemž gel postupně přešel na bílý krystalický prášek, který byl prekurzorem modifikovaného krystalického oxidu křemičitého.

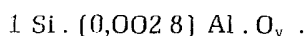
Směs byla potom doplněna destilovanou

vodou na objem 150 ml a potom byla skleněná nádoba umístěna do autoklávu a zde byla ponechána po dobu 7 dní při teplotě 155 °C. Po ochlazení byla vzniklá pevná látka 15 minut odstřeďována při otáčkách 10 000 min⁻¹, potom byla znovu suspendována v destilované vodě a znovu odstřeďována a tento promývací stupeň byl opakován čtyřikrát. Produkt byl vysušen v sušičce při teplotě 120 °C, přičemž bylo zjištěno, že je rentgenograficky krystalický.

Chemickou analýzou vzorku, vysušeného při 120 °C, bylo zjištěno toto složení:

SiO ₂	99,52 % hmotnosti
Al ₂ O ₃	0,24 % hmotnosti
Na ₂ O	0,22 % hmotnosti
K ₂ O	0,02 % hmotnosti.

Obecný vzorec produktu odpovídal:



Ztráta žiháním při teplotě 1100 °C byla 16,6 % a molární poměr SiO₂ : Al₂O₃ = 704.

Alkalické kovy, které byly v konečném produktu přítomny, pocházely z reakčních složek a ze skla, neboť nebyly zvlášť přidávány. Pro odstranění přítomných alkalických nečistot lze konečný produkt žíhat 16 hodin při teplotě 550 °C v proudě vzduchu a potom opakovaně promývat produkt vroucí destilovanou vodou obsahující rozpuštěný octan amonný a potom provádět znovu žihání po dobu 6 hodin při teplotě 550 °C.

Specifický povrch, stanovený metodou BET, byl u tohoto produktu 444 m²/g, a koncentrace protonů na gram vzorku odpovídala 1,5 · 10⁻¹ mekv/g.

Příklad 9

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-0, do jehož krystalové mřížky byla zavedena stopová množství hliníku jako náhrada za křemík.

Do skleněné baňky (z pyrexového skla), opatřené zpětným chladičem a udržované pod atmosférou dusíku, bylo vloženo 40 gramů tetraethylorthokřemičitanu a 120 mililitrů 20% vodného roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu (procenta hmotnosti) a potom byla směs zahřáta k varu. Tímto způsobem byl získán průhledný bezbarvý roztok, který byl čirý i po dlouhém varu pod zpětným chladičem.

V této fázi bylo přidáno 30 miligramů dusičnanu hlinitého Al(NO₃)₃ · 9 H₂O a kapalina přešla na opalescentní vzhled, přičemž při pokračujícím zahřívání se z ní vydělil bílý prášek.

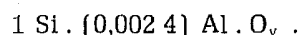
Tato směs byla potom zahřívána za varu po dobu 6 dní, načež se nechala vychladnout, pevný podíl byl zfiltrován a promyt destilovanou vodou a potom byl vysušen při teplotě 100 °C.

Takto vysušený produkt při teplotě 100 °C Celsia byl rentgenograficky krystalický. Kalcinace byla prováděna po dobu 16 hodin při teplotě 550 °C v proudě vzduchu a potom byl tento produkt opakovaně promýván vroucí destilovanou vodou obsahující rozpuštěný octan amonný. Potom byla pevná látka znovu kalcinována 6 hodin při teplotě 550 °C.

Chemickou analýzou produktu bylo zjištěno toto složení:

SiO ₂	99,78 % hmotnosti
Al ₂ O ₃	0,20 % hmotnosti
Na ₂ O + K ₂ O	0,02 % hmotnosti.

Obecný vzorec produktu odpovídal:



Ztráta žiháním při teplotě 1100 °C byla u tohoto produktu 3,58 % hmotnosti, přičemž molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému byl u tohoto produktu SiO₂ : Al₂O₃ = 816.

Stopy alkalických kovů, které byly v tomto produktu přítomny, pocházely z reakčních složek a ze skla, neboť nebyly zvlášť tyto látky přidávány. Specifický povrch, stanovený metodou BET, byl 420 m²/g a koncentrace protonů na gram vzorku odpovídala 1,9 · 10⁻¹ mekv/g.

Příklad 10

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-23, do jehož krystalové mřížky byl zaveden hliník jako náhrada za křemík, a při jehož přípravě byla použita jako organická báze tetraethylamoniumhydroxid.

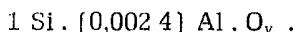
V tomto příkladu bylo postupováno stejně jako v příkladu 8, přičemž bylo do reakce uvedeno 80 gramů tetraethylorthokřemičitanu, 68 ml vodného roztoku tetraethylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotnosti, 80 miligramů dusičnanu hlinitého Al(NO₃)₃ · 9 H₂O, rozpuštěného v 50 mililitrech absolutního ethanolu, a 2 gramy pečíček hydroxidu sodného, který byl rozpuštěn v 10 mililitrech destilované vody, a směs byla ponechána 18 dní při teplotě 155 °C.

Tento produkt, vysušený při teplotě 120 °C Celsia, byl analyzován jako rentgenograficky krystalický. Koncentrace protonů na gram vzorku (žíhaného při teplotě 550 °C) odpovídala 1,1 · 10⁻⁶ mekv/g.

Chemickou analýzou, provedenou s pečlivě promytým vzorkem, který byl žíhán při teplotě 550 °C, bylo zjištěno toto složení:

SiO ₂	99,77 % hmotnosti
Al ₂ O ₃	0,20 % hmotnosti
Na ₂ O	0,03 % hmotnosti.

Obeční vzorec produktu odpovídal:



Ztráta žháním byla u tohoto produktu při teplotě 1100 °C 3,47 % hmotnosti, molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému byl 816, specifický povrch stanovený metodou BET byl 470 m²/g a koncentrace protonů na gram vzorku byla 4,3 · 10⁻³ mekv/g.

Příklad 11

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-19, do jehož krystalové mřížky byl zaveden hliník jako náhrada za křemík, přičemž při této přípravě byl jako organická báze použit tetrabutylamoniumhydroxid.

V tomto příkladu bylo postupováno stejně jako v příkladu 8, přičemž bylo do reakce uvedeno 50 gramů tetraethylorthokřemičitanu, roztok 100 mg dusičnanu hlinitého Al(NO₃)₃ · 9 H₂O v 50 mililitrech absolutního ethanolu, roztok 29 gramů tetrabutylamoniumhydroxidu (získaného z tetrabutylamoniumbromidu a zvlhčeného oxidu stříbrného) ve 120 ml destilované vody a 2 gramy hydroxidu sodného, který byl rozpuštěn ve 20 ml destilované vody.

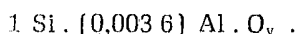
Směs byla umístěna do autoklávu a zde byla ponechána 16 dní při teplotě 155 °C.

Takto získaný produkt, vysušený při teplotě 120 °C byl rentgenograficky krystalický. Koncentrace protonů na gram vzorku (který byl žhán při teplotě 550 °C po dobu 16 hodin) odpovídala 4,5 · 10⁻⁴ mekv/g.

Chemickou analýzou pečlivě promytého produktu bylo zjištěno následující složení:

SiO ₂	99,66 % hmotnosti
Al ₂ O ₃	0,31 % hmotnosti
Na ₂ O	0,03 % hmotnosti.

Obeční vzorec produktu odpovídal:



Ztráta žháním při teplotě 1100 °C byla u tohoto produktu 3,67 % hmotnosti, molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému byl 543, specifický povrch zjišťovaný metodou BET, byl 380 m²/g a koncentrace protonů na gram vzorku odpovídala 2,5 · 10⁻¹ mekv/g.

Příklad 12

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-20, do jehož krystalové mřížky byl zaveden hliník jako náhrada za křemík. Příprava tohoto oxidu křemičitého byla prováděna bez použití anorganické bazické sloučeniny, přičemž eventuelní přítomnost alkalických kationtů po-

cházel ze stopových nečistot, které byly přítomny v reakčních složkách.

V tomto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 8, přičemž bylo do reakce uvedeno 40 gramů tetraethylorthokřemičitanu, roztok 100 miligramů dusičnanu hlinitého Al(NO₃)₃ · 9 H₂O v 50 mililitrech absolutního ethanolu, 50 mililitrů vodného roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu (získaného z tetrapropylamoniumbromidu a zvlhčeného oxidu stříbrného) o koncentraci 40 % hmotnosti, za účelem získání produktu prostého alkalických anorganických bází. Získaná směs byla ponechána po dobu 10 dní při teplotě 155 °C.

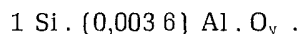
Produkt vysušený při teplotě 120 °C byl rentgenograficky krystalický.

Pro použití jako katalyzátoru byl tento produkt kalcinován po dobu 16 hodin na vzduchu při teplotě 550 °C a potom byl opakovaně promýván vroucí destilovanou vodou obsahující rozpuštěný octan amonný, a nakonec byla pevná látka znovu kalcinována 6 hodin při teplotě 550 °C.

Chemickou analýzou takto získaného produktu bylo zjištěno následující složení:

SiO ₂	99,68 % hmotnosti
Al ₂ O ₃	0,31 % hmotnosti
Na ₂ O	0,01 % hmotnosti.

Obeční vzorec produktu odpovídal:



Ztráta žháním při teplotě 1100 °C byla u tohoto produktu 3,59 % hmotnosti, molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému byl 544, specifický povrch stanovený metodou BET byl 500 m²/g a koncentrace H⁺ kationtů na gram vzorku byla 4,7 mekv./g.

Příklad 13

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-57, do jehož krystalové mřížky byl zaveden hliník jako náhrada za křemík. Při této přípravě byl použit triethanolamin.

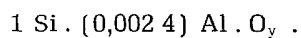
V tomto příkladu bylo postupováno stejně jako v příkladu 8, přičemž bylo do reakce uvedeno 80 gramů tetraethylorthokřemičitanu, 80 miligramů dusičnanu hlinitého Al(NO₃)₃ · 9 H₂O, rozpuštěného v 50 mililitrech absolutního ethanolu a roztok 27 g triethanolaminu v 50 ml destilované vody. Potom bylo přidáno 7 g hydroxidu sodného a skleněná nádoba (z pyrexového skla) byla umístěna do autoklávu, kde byla ponechána po dobu 7 dní při teplotě 194 °C.

Takto získaný produkt vysušený při teplotě 120 °C byl rentgenograficky krystalický.

Chemickou analýzou takto připraveného produktu, který byl kalcinován při teplotě 550 °C, bylo zjištěno toto složení:

SiO ₂	99,74 % hmotnosti
Al ₂ O ₃	0,21 % hmotnosti
Na ₂ O	0,05 % hmotnosti.

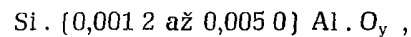
Obecný vzorec produktu odpovídal:



Ztráta žháním při teplotě 1100 °C byla u tohoto produktu 3,55 % hmotnosti, molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému byl 816, specifický povrch stanovený metodou BET byl 344 m²/g a koncentrace H⁺ kationtů na gram vzorku odpovídala 1,5 · 10⁻¹ mekv/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob alkylace aromatických uhlovodíků nebo uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku, olefinů a/nebo nasycených uhlovodíků na alkylaromatické uhlovodíky nebo na uhlovodíky s vysokým oktanovým číslem, vyznačující se tím, že se provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu křemičitého modifikovaného hliníkem, který má porézní krystalickou strukturu, specifický povrch větší než 150 m²/g a odpovídá obecnému vzorci



ve kterém y nabývá hodnot v rozmezí od 2,0018 do 2,0075, přičemž molový poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému SiO₂ : Al₂O₃ se v této látce pohybuje v rozmezí od 38 do 816, při teplotě v rozmezí od 250 do 500 °C a při tlaku v rozmezí od 1,5 do 2,5 MPa.