

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 962682 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **962682**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01J 29/06
C07C 5/27**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.12.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.06.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.08.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **23.12.1994 PCT/US1994/014861**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.12.1993 US 175004

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Shell Oil Company, 900 Louisiana Street, Houston, TX 77002, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Murray, Brendan Dermot, Houston, TX 77077, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä zeoliittikatalysaattorin valmistamiseksi lineaarisen olefiin ien isomerointiin isoolefiineiksi
Förfarande för framställning av zeolitkatalysatorer för isomerisering av lineära olefiner till isoolefiner**

Menetelmä valmistaa zeoliittikatalyyttiä lineaaristen olefiinien isomeroimiseksi iso-olefiineiksi - Process för framställning av en zeolitkatalysator för isomerisering av lineära olefiner till iso-olefiner

5

Tekninen kenttä

Tämä keksintö koskee katalyyttejä isomerisoimaan lineaarisia olefiineja metyyli-haarautuneiksi iso-olefiineiksi.

10

Taustaa

Kasvava vaatimus korkeaoktaaniselle bensiinille, johon on sekoitettu alempia alifaattisia alkyylieettereitä, kuten oktaanin tehostajia ja lisäksi tulevia polttoaineita, ovat luoneet merkittävän vaatimuksen isoalkylieettereille, etenkin C₅-C₇-metyyylille, -etyylille ja -isopropyli-t-alkylieetterille, kuten metyyli-t-butyylieetterille, etyyli-t-butyylieetterille, t-amyyli-metyyliettereille ja t-amyylietyylietterille. Sen mukaisesti on kasvava tarve vastaaville iso-olefiinilähtömateriaaleille, kuten isobuteenille, isoamyleeneille ja isohekseeneille.

20

Jotta saadaan iso-olefiinejä, on toivottavaa muuntaa olefiini tai alkeenin, kuten normaali buteeni, metyyli-haarautuneeksi alkeeniksi, esimerkiksi isobutyleeniksi, mekanismeilla, kuten rakenteellilla isomerisaatiolla. Sellaisten muunnettujen iso-olefiinien voidaan sitten antaa reagoida edelleen, kuten polymeroinnilla, eetteröinnillä tai hapetuksella muodostamaan hyödyllisiä tuotteita. Normaalit olefiinit, joissa on 4 hiiliatomia (1-buteeni, trans-2-buteeni ja cis-2-buteeni) ja 5 hiiliatomia (1-penteeni, trans-2-penteeni ja cis-2-penteeni) ovat suhteellisen edullisia lähtömateriaaleja. Buteeneja ja amyleeneja, joissa on vähäisemmässä määrässä isobutyleeniä ja isoamyleeniä, saadaan sopivasti sivutuotteena jalostamo- ja petrokemiallisista prosesseista, kuten katalyyttiset- ja lämpökrakkausyksiköt. Buteeneja saadaan myös tavanomaisesti butadieenistä selektiivisen hydrauksen kautta.

30

35

Zeoliittimateriaaleilla, sekä luonnollisilla että synteettisillä, tiedetään olevan katalyyttisiä ominaisuuksia monille hiilivetyprosesseille. Zeoliitit ovat tyypillisesti järjestäytyneitä huokoisia kiteisiä alumosilikaatteja, joilla on
 5 selvä rakenne, jossa on onkaloita, joita yhdistää kanavat. Onkalot ja kanavat läpi kiteisen materiaalin voivat yleisesti olla sellaista kokoa, joka sallii hiilivetyjen selektiivisen erottamisen. Sellainen hiilivetyerotus kiteisillä alumosilikaateilla riippuu olennaisesti molekyylikokojen erottamisesta. Sen mukaisesti nämä materiaalit tunnetaan alalla
 10 "molekyyliseuloina" ja käytetään katalyyttisten ominaisuuksien lisäksi tiettyihin selektiivisiin adsorptioprosesseihin. Zeoliitti molekyyliseuloista on keskusteltu tarkemmin teoksessa Zeolite Molecular Sieves, D.W.Breck, Robert E.
 15 Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1984).

Yleisesti termi "zeoliitti" sisältää suuren määrän sekä luonnollisia että synteettisiä positiivisia ioneja sisältäviä kiteisiä alumosilikaattimateriaaleja, molekyyliseulat
 20 mukaanluettuina. Niitä luonnehditaan yleisesti kiteisinä alumosilikaatteina, joissa on SiO_2 - ja AlO_2 -tetraedriverkostot, joissa pii- ja alumiiniatomit ovat verkossa kolmeulotteisessa ristikossa jakaen happitomit. Tässä ristikkorakenteessa on onkaloita ja kanavia tai yhdistäviä onteloita,
 25 joissa on kationeja, kuten natrium, kalium, ammonium, vety, magnesium, kalsium ja vesimolekyyliä. Vesi voidaan poistaa käänteisesti, kuten kuumentamalla, joka jättää kiteisen isäntärakenteen saatavaksi katalyyttiseen aktiivisuuteen.
 30 Termi "zeoliitti", kuten tässä yksityiskohtaisessa esityksessä on käytetty, ei rajoitu kiteisiin alumosilikaatteihin. Termi, kuten tässä on käytetty, sisältää myös piialumofosfaatit (SAPO), metallilla integroidut piialumofosfaatit (MeAPSO ja ELAPSO). MeAPO-, MeAPSO-, ELAPO- ja ELAPSO-perheillä on lisäksi tulevia elementtejä liitettyinä niiden ristikkoon. Esimerkiksi Me edustaa elementtejä Li, Be, Ga, Ge,
 35 As tai Ti. Vaihtoehtoinen kavaus olisi "zeoliitin tyyppinen

molekyylliseula" käsittämään materiaalit, jotka ovat hyödyllisiä tässä keksinnössä.

Kehitykset alalla ovat johtaneet monien synteettisten kiteisten zeoliittimateriaalien muodostumiseen. Kiteiset alumosilikaatit ovat yleisimpiä ja niitä merkitään kirjaimin tai muilla sopivilla symboleilla. Erilaisia zeoliitteja, joita on erityisesti nimetty ja kuvattu, ovat Zeoliitti A (US-A-2 882 243), Zeoliitti X (US-A-2 882 244), Zeoliitti Y (US-A-3 130 007), Zeoliitti ZSM-5 (US-A-3 702 886), Zeoliitti ZSM-11 (US-A-3 709 979), ZSM-12 (US-A-3 832 449), ZSM-23 (US-A-4 076 842), ZSM-35 (US-A-4 016 245 ja US-A-5 190 736), ZSM-48 (US-A-4 375 573) ja Zeoliitti NU-1 (US-A-4 060 590) ja muut. Erilaisia ferrieriittizeoliittejä, mukaanluettuna ferrieriitin vetymuoto, on kuvattu US-A-3 933 974:ssä, 4 000 248:ssa ja 4 942 027:ssä ja tässä viitatuissa patenteissa. SAPO-tyyppiset katalyytit on kuvattu US-A-4 440 871:ssä. MeAPO-tyyppiset katalyytit on kuvattu US-A-4 544 143:ssa ja 4 567 029:ssä; ELAPO-katalyytit on kuvattu US-A-4 500 651:ssä ja ELAPSO-katalyytit on kuvattu EP-A-159 624:ssä.

Kaksi yleisen luokan katalyyttiä on esitetty erityisen hyödyllisinä isomeroimaan lineaarista olefiinia vastaavaksi metyyli-haarautuneeksi iso-olefiiniksi. Näihin sisältyvät huokoiset, ei-kiteiset, vaikeasti pelkistyvät oksidipohjaiset katalyytit ja zeoliitti-pohjaiset katalyytit.

Esimerkillisiä huokoisia, ei-kiteisiä, vaikeasti pelkistyviä oksidipohjaisia katalyyttejä ovat ne, joita on kuvattu US-A-4 434 315:ssä, 5 043 523:ssa, 3 531 542:ssa, 3 381 052:ssa, 3 444 096:ssa, 4 038 337:ssä, 3 663 453:ssa, GB-A-2 060 424:ssä ja V.R. Choudhary ja L.K. Doraiswamy, "Isomerization of n-Butene to Isobutene, I. Selection of Catalyst by Group Screening", Journal of Catalysis, osa 23, sivut 54-60, 1971. Kaikki nämä katalyytit deaktivoituvat nopeasti. GB-A-2 060 424:ssä olevien esimerkkien mukaan käyttöikä voi olla niin-kin lyhyt kuin 1-2 h. Usein on tarpeellista lisätä höyryä ja halogeeniyhdisteitä pidentämään katalyytin käyttöikää. DE-A-

3 000 650 esittää, että käyttöikä voidaan lisätä noin 50 h näillä menetelmillä, vaikka tämä on vähemmän kuin halutaan.

5 Mitä tulee zeoliitti-pohjaisiin katalyytteihin, on merkittä-
vimpään käyttöön sisältynyt suurihuokoisia zeoliittejä tai
zeoliittejä, joissa on kaksi- tai useampi-ulotteiset yhdys-
kanavat. Tyypillisissä näitä materiaaleja ovat US-A-4 503
282, 5 227 569, 4 435 311 ja 4 392 003.

10 Äskettäin EP-A-523 838 on esittänyt menetelmän isomerisoida
rakenteellisesti lineaarinen olefiini sen vastaavaksi metyy-
li-haarautuneeksi iso-olefiiniksi käyttämällä katalyyttinä
zeoliittiä yhden tai useamman yksiulotteisen huokosrakenteen
15 kanssa, jossa on tarpeeksi pieni huokoskoko hidastamaan si-
vutuotteen dimerisaatiota ja hiilikarstan muodostumista hu-
kosrakenteeseen ja tarpeeksi suuri sallimaan lineaarisen o-
lefiinin sisään-tulon ja sallimaan metyyli-haarautuneen iso-
olefiinin muodostumisen (so. keskisuuri tai välissä olevat
huokoszeoliitit). Nämä katalyytit muodostuvat sekoittamalla
20 hienosti jakaantunutta kiteistä zeoliittiä sideaineen kanssa
ja viertomyllyllä hienontamalla sekoitettu seos lisäämällä
vettä ja etikkahappoa. Tuloksena olevat seokset muovataan
sitten, kuivataan ja kalsinoidaan muodostamaan katalyytti-
koostumus.

25

On kuitenkin toivottavaa, että on aktiivisempi ja stabiilim-
pi katalyyttikoostumus, jotta saadaan toivottujen iso-ole-
fiinien lisääntynyt tehokkuus tai kokonaissaanto. Sellainen
lisääntyminen voidaan saada lisäämällä ajopituutta, korkeam-
30 malla selektiivisyydellä ja/tai korkeammalla aktiivisuudella
olefiinin isomerointiprosessissa käytetylle katalyytille.

Siksi tämän keksinnön tarkoitus on saada aikaan sellainen
keskimääräinen huokoszeoliitti, jotta rakenteellisesti iso-
35 meroidaan lineaarinen olefiini sen vastaavaksi metyyli-haa-
rautuneeksi iso-olefiiniksi, jolla on parantunut stabiili-
suus, tehokkuus ja/tai saanto.

Keksinnön paljastus

Tämän keksinnön mukaisesti saadaan aikaan menetelmä valmistaa katalyytti rakenteellisesti isomeroimaan lineaarinen olefiini, jossa on ainakin 4 hiiliatomia, sen vastaavaksi metyyli-haarautuneeksi iso-olefiiniksi. Tähän sisältyy:

- (a) sekoitetaan (i) zeoliittijauhetta, jossa on ainakin yksi zeoliitti, ainakin yhden yksiulotteisen huokosrakenteen kanssa, jossa on tarpeeksi pieni huokoskoko hidastamaan lineaarisen olefiinin sivutuotteen dimerisaatiota ja hiili-
- karstan muodostumista huokosrakenteeseen ja tarpeeksi suuri sallimaan lineaarisen olefiinin sisääntulon ja sallimaan metyyli-haarautuneen iso-olefiinin muodostumisen, (ii) yleisesti alumiinioksidia sisältävää sideainetta, (iii) vettä, (iv) ainakin yhtä monokarboksyylimahppoa tai epäorgaanista mahppoa ja (v) ainakin yhtä orgaanista mahppoa, jossa on ainakin kaksi karboksyylimahpporyhmää tuottaen täten seoksen;
- (b) muodostetaan mainitun seoksen pelletti; ja
- (c) kalsinoidaan mainittu pelletti noin 200°C - noin 700°C lämpötilassa.

Edullisen suoritusmuodon yksityiskohtainen kuvaus

On havaittu, että valmistamalla katalyyttikoostumus sekoittamalla hienosti jakaantunut kiteinen zeoliitti sideainemateriaalin kanssa ja sekoittamalla läpikotoisin seostettuun seokseen tavanomainen peptidoiva monokarboksyylimahppo tai epäorgaaninen mahppo ja katalyytin jouduttimena toimivaa orgaanista mahppoa, jossa on ainakin kaksi karboksyylimahpporyhmää, tuloksena olevalla katalyyttikoostumuksella on muodostumisen ja kalsinoinnin jälkeen ylivoimainen aktiivisuus, selektiivisyys ja ajopituus rakenteellisesti isomeroimaan lineaariset olefiinit iso-olefiineiksi. Käyttämällä kahden tyyppisen hapon yhdistelmää valmistettaessa katalyyttiä tuotetaan katalyyttikoostumus, joka on aktiivisempi ja stabiilimpi.

Katalyytti

Isomeroivissa katalyyteissä, joita käytetään menetelmässä, on zeoliittia, kuten tämän jälkeen kuvataan, ja sideainetta.

Zeoliitissä, jota käytetään tämän keksinnön isomeroointikatalyytissä, on zeoliittiä, jossa on yksiulotteiset huokosrakenteet, tyypillisesti suuremmat huokoskoot kuin noin 0,42 nm ja alle noin 0,7 nm. Zeoliitteihin, joissa on tämä määritelty huokoskoko, viitataan tyypillisesti keskikokoisina tai välissä olevina huokoszeoliitteinä ja tyypillisesti niissä on 10-jäseninen (tai kokoonpuristunut 12-jäseninen) rengaskanavarakenne yhdessä ulottuvuudessa ja 9-jäseninen tai alle (pieni huokonen) toisissa ulottuvuuksissa, jos ollenkaan. Tämän keksinnön tarkoituksia varten pidetään yksiulotteista huokosrakennetta sellaisena, jossa kanavat, joissa on toivottu huokoskoko, eivät yhdisty muiden kanavien kanssa, joilla on samanlaiset tai suuremmat mitat; sitä voidaan vaihtoehtoisesti pitää kanavahuokosrakenteena (katso US-A-3 864 283) tai yksisuuntaisena seulana.

Zeoliittikatalyytissä on edullisesti vain oleellisesti zeoliittejä, joissa on tarkoin määrätty huokoskoko yhdessä ulottuvuudessa. Zeoliitit, joiden huokoskoot ovat suuremmat kuin 0,7 nm ovat alttiita ei-toivotulle aromoinnille, oligomeroinnille, alkylaatiolle, karstautuvuudelle ja sivutuotteen muodostukselle. Lisäksi kaksi- tai kolmeulotteiset zeoliitit, joiden huokoskoko on suurempi kuin 0,42 nm kahdessa tai useammassa ulottuvuudessa, sallivat alkeenin dimerisoinnin tai trimerisoinnin. Täten zeoliitit, joiden huokoskoko on suurempi kuin noin 0,7 nm missä tahansa ulottuvuudessa tai jossa on kaksi- tai kolmeulotteinen huokosrakenne, jossa minkä tahansa kahden ulottuvuuden huokoskoko on suurempi kuin noin 0,42 nm, jätetään yleensä pois. Zeoliitit, joissa on vain pieniä huokosia (pienempiä kuin noin 0,42 nm), eivät salli metyyli-haarautuneen iso-olefiinituotteen diffuusiota.

Esimerkkeihin zeoliiteistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmissä, ja joissa on yksi-ulotteiset huokosrakenteet huokoskoon ollessa noin 0,42 nm - 0,7 nm, sisältyvät ferrieriitin vetymuoto, ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48,

ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MeAPSO-11, MeAPSO-31 ja MeAPSO-41, MeAPSO-46, ELAPO-11, ELAPO-31, ELAPO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31 ja ELAPSO-41, laumoniitti, kankriniitti, offretiitti, stilbiitin vetymuoto, mordeniitin ja
 5 parteitiin magnesium- tai kalsiummuoto. Näiden ristikkojen isotyyppisiä rakenteita, joita tunnetaan muilla nimillä, pidetään vastaavina. Teoksessa New Developments in Zeolite Science Technology, "Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table", Flanigen et al. (Kodansha Ltd., Tokio,
 10 Japani, 1986) on annettu katsaus, joka kuvaa monien näiden zeoliittien ristikkoja.

Monille luonnollisille zeoliiteille, kuten ferrieriitille, heulandiitille ja stilbiitille, on luonteenominaista yksi-
 15 ulotteinen huokosrakenne, jonka huokoskoko on noin 0,42 nm tai hieman pienempi halkaisijaltaan. Nämä samat zeoliitit voidaan muuntaa zeoliiteiksi, joilla on toivotun suuret huokoskoot poistamalla liittyneenä oleva alkalimetalli tai maa-
 alkalimetalli tavanomaisesti tunnetuin menetelmin, kuten
 20 ammoniumioninvaihdolla, jonka jälkeen valinnaisesti kalsinoidaan, jotta saadaan zeoliitti, joka on olennaisesti sen vetymuodossa, katso esim. US-A-4 795 623 ja 4 942 027. Korvaamalla liittyneenä ollut alkali- ja tai maa-alkalimetalli vetymuodolla vastaavasti suurentaa huokosen halkaisijaa. On
 25 itsestään selvää, että huokosen halkaisija tai "koko", kuten tässä käytetään, tarkoittaa huokosen keskiläpimittaa tai diffuusion kokoa. Vaihtoehtoisesti, luonnon zeoliitit, joilla on liian suuri huokoskoko, kuten merdeniitti, voidaan muuntaa substituomalla alkalimetalli suuremmilla ioneilla,
 30 kuten suuremmilla maa-alkalimetalleilla, vähentämään huokoskokoa.

Erityisen edullisia zeoliitteja ovat ne, joilla on ferrieriitti-isotyyppinen ristikkorakenne (tai homeotyyppinen).
 35 Katso Atlas of Zeolite Structure Types, W.M. Meier ja D.H. Olson, julkaissut Butterworth-Heinemann, 3. uudistettu painos, 1992, sivu 98. Ferrieriittien silmiinpistävät rakenteelliset piirteet, joita on löydetty röntgenkristallogra-

fialla, ovat rinnakkaiset kanavat alumosilikaattiristikossa, jotka ovat summittain elliptisiä poikkileikkauksessa. Esimerkkeihin sellaisista zeoliiteistä, joilla on ferrieriittisotyyppinen ristikkorakenne, kuuluvat luonnolliset ja synt-

5 teettiset ferrieriitit (ortorombinen tai monokliininen), Sr-D, FU-9 (EP-B-55 529), ISI-6 (US-A-4 578 259), NU-23 (EP-A-103 981), ZSM-35 (US-A-4 016 245) ja ZSM-38 (US-A-4 375 573). Ferrieriitin vetymuoto (H-ferrieriitti) on kaikkein edullisin zeoliitti ja sen katsotaan koostuvan olennaisesti

10 yksi-ulotteisesta rakenteesta, jossa on elliptinen huokosko-ko ($<0,54$ nm ja $>0,42$ nm), joka on riittävän suuri sallimaan lineaarisen olefiinin sisään-tulon ja metyyli-haarautuneen iso-olefiinin diffuusion ja riittävän pieni hidastamaan hii-

15 likarstan muodostumisen. US-A-4 251 499:ssä, 4 795 623:ssa ja 4 942 027:ssä on kuvattu menetelmiä valmistaa erilaista H-ferriittiä.

Tyypillisiin zeoliitteihin, jotka eivät ole hyödyllisiä tämän keksinnön menetelmissä, kuuluvat ZSM-5, ZSM-20, Beta,

20 erioniitti, zeoliitti Y, mordeniitin vetymuoto ja faujasiitti.

Tässä keksinnössä käytetty zeoliitti yhdistetään vaikeasti pelkistyvän oksidin kanssa, joka toimii sidemateriaalina.

25 Sopiviin sidemateriaaleihin kuuluvat luonnon savet, kuten bentoniitti, montmorilloniitti, attapulgiitti ja kaoliini; alumiinioksidi; piidioksidi; silika-alumiinioksidi; hydrattu alumiinioksidi; titaanioksidi; zirkonia ja niiden seokset. Zeoliitin painosuhde sideainemateriaaliin vaihtelee sopivas-

30 ti alueella noin 60:40 - noin 99,5:0,5, edullisesti noin 75:25 - noin 99:1, edullisemmin noin 80:20 - noin 98:2 ja kaikkein edullisemmin noin 85:15 - noin 95:5 (kidevedöttömällä pohjalla). Sideaine on edullisesti alumiinioksidi.

35 Sideaineet, jotka ovat hyödyllisiä valmistettaessa katalyyttejä, voivat olla mitä tahansa tavanomaisia alumiinioksidia sisältäviä sideaineita, jotka ovat tavanomaisesti tunnettuja valmistettaessa katalyyttejä ja sisältävät, esimerkiksi alu-

miinoksideja, silika-alumiinioksideja ja savia. Keksinnön tarkoituksiin "alumiinioksidia sisältävä sideaine" sisältää minkä tahansa alumiinioksidin prekursorin alumiinioksidin hydratatut muodot mukaanluettuina, kuten baijeriitti, bohe-
 5 miitti ja gibbsiitti, jotka kalsinoinnin jälkeen muuttuvat alumiinioksidiksi (Al_2O_3). Edullisia silika-alumiinioksideja ovat amorfiset silika-alumiinioksidit, kuten alumosilikaat-tigeelit ja -soolit. Ei-rajoittavia esimerkkejä sopivista savista ovat bentoniitti, hektoriitti, kaoliini ja attapul-
 10 giitti. Sideaineet ovat missä tahansa sopivassa muodossa, kuten jauheet, suspensiot, geelit tai soolit. Kun sideaineet ovat suspensioina, geeleinä tai sooleina, ainakin osa käytetystä vedestä viertomylyssä hienontamisvaiheessa on osana suspensiosta, geelistä tai soolistä.

15 Edullisia sideaineita ovat alumiinioksidit, kuten pseudobo-hemiitti ja gamma- ja baijeriittialumiinioksidit. Näitä si-deaineita on helposti saatavilla kaupallisesti. Sopivia alu-miinioksidijauheita saadaan LaRoche Chemicals:lta sen alu-
 20 miinioksidiperheen VERSAL[®]:n kautta ja Vista Chemical Compa-nylta sen CATAPAL[®]-alumiinioksidien kautta, joita voidaan käyttää sideaineina valmistettaessa pikakatalyyttejä. Edul-lisia alumiinioksidisideaineita, joita on tarkoitus käyttää katalyytin valmistuksessa, erityisesti kun käytetään purso-
 25 tusta, ovat suuridispersiset alumiinioksidijauheet. Sellais-ten suuridispersisten alumiinioksidien, esimerkiksi CATAPAL D, dispersisyys on yleensä suurempi kuin 50 % vesipitoisessa dispersiossa, jonka happosisältö on 0,4 mg-ekvivalenttia happoa (etikka)/g Al_2O_3 .

30 Ainakin yhtä monokarboksyyliä- tai epäorgaanista happoa ja ainakin yhtä orgaanista happoa, jossa on ainakin kaksi kar-boksyylihapporyhmää ("polykarboksyylihappo") käytetään kata-lyytin valmistuksessa. Edullisiin monokarboksyylihappoihin
 35 kuuluvat ne, joissa on substituoitu, esim. hydroksyyli-substituoitu tai ei-substituoitu hydroksyyli-ryhmä, jossa on 1-20 hiiliatomia, joka voi olla alifaattinen, syklinen tai aro-maattinen. Edullisiin monokarboksyylihappoihin kuuluvat e-

tikkahappo, muurahaishappo, propionihappo, butyyrihappo, kapronihappo, glykolihappo, maitohappo, hydroksyylibutyryihappo, hydroksisyklopentaanihappo, salisyylihappo, manteli-
 5 happo, bentsoehappo ja muut rasvahapot. Edulliseen epäor-
 gaaniseen happoon sisältyy mineraalihatot, kuten typpihappo, fosforihappo, rikkihappo ja kloorivetyhappo. Edullinen ensimmäinen happo on etikkahappo, muurahaishaappo, glykolihap-
 po tai typpihappo.

- 10 Edullinen polykarboksyylihappo on orgaaninen happo, jossa on kaksi tai useampi, esim. 3, karboksyylihapporyhmää kiinnit-
 tyneenä hiili-hiilisidoksen kautta hydrokarbyylisegmenttiin. Liitos voi olla missä tahansa suhteessa hydrokarbyylisegmen-
 15 tistä. Polykarboksyylihappossa on edullisesti hydrokarbyy-
 lisegmentti, jossa on 0-10 hiiliatomia, joka voi olla ali-
 faattinen, syklinen tai aromaattinen. Hydrokarbyylisegmen-
 tissä on 0 hiiliatomia oksaalihapolle, johon on kiinnittynyt
 kaksi karboksyylihapporyhmää hiili-hiili-sidoksella. Esi-
 merkkeihin sellaisista polykarboksyylihapoista kuuluvat vii-
 20 nihappo, sitruunahappo, omenahappo, oksaalihappo, adipiini-
 happo, malonihappo, galaktaarihappo, 1,2-syklopentaanidikar-
 boksyylihappo, maleiinihappo, fumaarihappo, itakonihappo,
 ftaalihappo, tereftaalihappo, fenyylimalonihappo, hydroksif-
 taalihappo, dihydroksifumaarihappo, trikarballyylihappo,
 25 bentseeni-1,3,5-trikarboksyylihappo, isositruunahappo, li-
 mahappo ja glukaarihappo. Polykarboksyylihapot voivat olla
 mitä tahansa edellä olleiden happojen isomeerejä tai mitä
 tahansa edellä olleiden happojen stereoisomeerejä. Polykar-
 boksyylihapot, joissa on ainakin kaksi karboksyylihapporyh-
 30 mää ja ainakin yksi hydroksyyli-ryhmä, ovat edullisempia.
 Kaikkein edullisimpia polykarboksyylihappoja ovat sit-
 ruunahappo, viinihappo ja omenahappo.

Katalyytit voidaan valmistaa sekoittamalla ainakin yksi zeo-
 35 liitti, kuten tässä on kuvattu, sideaine, vesi, ainakin yksi
 monokarboksyylihappo tai epäorgaaninen happo ja ainakin yksi
 polykarboksyylihappo astiassa tai säiliössä, muodostamaan
 sekoitetun seoksen pelletti ja kalsinoimalla pelletit koho-

- tetuissa lämpötiloissa. Eräässä edullisessa suoritustavassa zeoliittijauhe ja alumiinioksidia sisältävä jauhe sekoitetaan veteen ja yksi tai useampi monokarboksyylihappo tai epäorgaaninen happo (ensimmäinen happo) ja yksi tai useampi polykarboksyylihappo (toinen happo) ja tuloksena oleva seos (tahna) muodostetaan pelletiksi. Pelletti muodostuu edullisesti pursottamalla, mutta voidaan muodostaa myös katalyyttisesti hyödylliseen muotoon puristamalla hydrostaattisesti tai mekaanisesti puristamalla takomuottiin tai valumuottiin.
- 10 Kun käytetään puserrusta, voidaan käyttää valinnaisesti puserrusapuja, kuten selluloosajohdannaisia, esim. METHOCEL® F4M hydroksipropyylimetyyliselluloosaa. Termi "pelletit", kuten tässä on käytetty, voivat olla missä tahansa mallissa tai muodossa niin kauan kuin materiaalit ovat yhtenäisiä.
- 15 Muodostetut pelletit kalsinoidaan lämpötilassa noin 200°C:een alemmasta rajasta, edullisesti noin 300°C:sta, edullisemmin noin 450°C:sta, noin 700°C:een ylempään rajaan, edullisesti noin 600°C:een, edullisemmin noin 525°C:een.
- 20 Ensimmäisten happojen suhde toisiin happoihin on edullisesti noin 1:60 - noin 60:1, edullisemmin 1:10 - noin 10:1. Käytetyn ensimmäisen hapon määrä pitäisi olla tehokas peptidoimaan seos. Käytetyn ensimmäisen hapon määrä on edullisesti noin 0,1 paino-% - noin 6 paino-%, edullisemmin noin 0,5
- 25 paino-% - noin 4 paino-% perustuen zeoliitin ja alumiinioksidia sisältävän sideaineen yhdistettyyn painoon (vedettömien kiintoaineiden perusteella). Alumiinioksidit, joiden dispergoituvuus on alhaisempi kuin Vista Catapal D, voivat vaatia suuremmat määrät happoa peptidoimaan ne. Käytetyn
- 30 toisen hapon määrä pitäisi olla tehokas edistämään katalyytin katalyyttistä aktiivisuutta, joka on noin 0,1 paino-% - noin 6 paino-%, edullisesti noin 0,2 paino-% - noin 4 paino-% perustuen zeoliitin ja alumiinioksidia sisältävän sideaineen yhdistettyyn painoon (vedettömien kiintoaineiden perusteella).
- 35

Seos pitäisi sekoittaa kauttaaltaan tai voimakkaasti, kunnes seos näyttää yhtenäiseltä. Sekoittaminen voidaan suorittaa

yhdistämällä seoksen kaikki komponentit kerralla tai lisäämällä seoksen komponentit sekoituksen eri vaiheissa. Sekoittaminen saadaan aikaan viertomyllyllä hienontamalla, so. sekoittamalla jauheet, joihin on lisätty riittävästi vettä
 5 muodostamaan paksu tahna ja missä sekoittaminen saadaan aikaan jauhamalla tahnaa. Kaupallisesti saatavilla olevia viertomyllyjä, kuten Lancaster Mix Muller ja Simpson Mix Muller voidaan käyttää suorittamaan sekoittaminen. Kaupallista sekoittajaa, kuten nauhasekoitinta ja/tai jauhomyllyä
 10 voidaan myös käyttää sekoittamisen suorittamiseksi.

Hiilivetysyöttövirta

Hiilivetysyöttö, joka on hyödyllinen tässä keksinnössä, sisältää ainakin yhden lineaarisen olefiinin, jossa on ainakin
 15 neljä, edullisesti 4-10, hiiliatomia. Tämän keksinnön tarkoituksia varten tarkastellaan myös lineaarista olefiinia, joka on yhdiste, jossa on lineaarinen alkeenisegmentti sisältäen 4-10 hiiliatomia. Uskotaan että pitkäketjuiset lineaariset alkeenet ja yhdisteet, joissa on pitkäketjuiset
 20 lineaariset segmentit, voivat tunkeutua zeoliittikatalyyttiin sellaisella etäisyydellä, joka on tehokas sallimaan isomeroinnin. Täten koko molekyylin ei tarvitse olla tarpeeksi pieni sopimaan kokonaan katalyytin huokosrakenteeseen. Edullisessa syötössä on butyleeniä ja/tai amyleeniä.

25 Kuten tässä on käytetty, n-butyleenissä on kaikki n-butyleenin muodot, esimerkiksi 1-buteeni ja 2-buteeni, joko trans-2-buteeni tai cis-2-buteeni ja niiden seoksia. Kuten tässä on käytetty, sisältävät n-amyleeni tai n-penteeni 1-penteeniä, cis- tai trans-2-penteeniä tai niiden seoksia. Tämän keksinnön prosesseissa käytetty n-butyleeni tai n-amyleeni on yleensä läsnä muiden aineiden, kuten muiden hiilivetyjen kanssa. Täten syöttövirta, jota käytetään tämän keksinnön prosessissa, jossa on n-butyleeniä tai n-amyleeniä, voi
 30 sisältää myös muita hiilivetyjä, kuten alkaaneja, muita olefiineja, diolefiineja, kuten butadieeneja, aromaatteja, vetyä ja tehottomia kaasuja. Tyypillisesti tässä keksinnössä käytetyssä n-buteenin syöttövirrassa on noin 10 - noin 100

paino-% n-buteenia. Esimerkiksi fraktioidussa hiilivedyn syöttövirtauksessa nestemäinen krakkauseffluenttivirtaus sisältää yleensä noin 20-60 paino-% normaalia buteenia ja hiilivetyeffluentti eetterin prosessointiyksiköstä, kuten

5 metyyli-tert-butyylieetteri (MTBE) sisältää yleensä 40-100 paino-% n-butyleenia. Syöttövirtauksissa höyrykraukkauksista ja katalyyttikraukkauksista voi myös olla melkoiset määrät alkaaneja, sanokaamme noin 80 paino-%:iin asti. Olefiineja, joita saadaan dieenien selektiivisellä hydrauksella, kuten

10 butadieenejä, voidaan myös käyttää.

Kuten tässä on käytetty, termillä "olefiini" voidaan vaihtoehtoisesti viitata "alkeeniin"; termillä "lineaarinen" voidaan vaihtoehtoisesti viitata "normaaliin"; ja termillä

15 "iso-olefiini" voidaan vaihtoehtoisesti viitata "metyylihaarautuneeseen iso-olefiiniin". Samalla lailla buteeni ja butyleeni viittaavat samaan neljän hiilen alkeeniin; ja penteeni ja amyleeni viittaavat samaan viiden hiilen alkeeniin.

20 Isomerointiolosuhteet

Tämän keksinnön prosesseissa saatetaan hiilivetyvirta, jossa on ainakin yksi lineaarinen olefiini, kosketuksiin katalyyttisen zeoliitin kanssa samanlaisissa olosuhteissa. Yleisesti, hiilivetyvirta saatetaan kosketuksiin edellä kuvatun

25 zeoliittikatalyytin kanssa kaasufaasissa sopivassa reaktiolämpötilassa, -paineessa ja tilanopeudessa. Yleisesti, sopiviin reaktio-olosuhteisiin sisältyy noin 200°C - 650°C lämpötila, edullisesti noin 320°C - noin 600°C, olefiinin osittainen paine, joka on enemmän kuin noin 0,5 ilmakehää ja

30 kokonaispaine noin 0,5 - noin 10,0 ilmakehää tai enemmän, vety/hiilivety moolisuhde 0 - noin 30 tai korkeampi (so. vedyn läsnäolo on valinnainen), olennaisesti ilman vettä (so. vähemmän kuin noin 2 paino-% syötöstä) ja noin 0,5 - noin 100 h⁻¹ hiilivetypainon tunnittainen tilanopeus (WHSV).

35 Näissä reaktorivirroissa on ei-reaktiivisiä laimentimia, kuten alkaaneja. Vety voidaan lisätä suoraan syöttövirtauksen ennen isomerisaatiovyöhykkeen tuomista tai vety voidaan lisätä suoraan isomerisaatiovyöhykkeeseen.

Edullinen reaktiolämpötila riippuu lukuisista tekijöistä, kuten paineesta, tunnittaisesta painotilanopeudesta ja syöttökoostumuksesta. Pienimolekyyllipainoiset olefiinit, kuten

5 buteenit isomeroidaan parhaiten lämpötilassa noin 200°C-650°C, kun taas suurempimolekyyllipainoiset olefiinit isomeroidaan parhaiten alemmissa lämpötiloissa. Penteenit isomeroidaan parhaiten lämpötilassa, joka on noin 200°C-550°C, ja hekseenit isomeroidaan parhaiten lämpötilassa, joka on noin

10 200°C-500°C. Sekoitettut buteenit ja penteenit isomersoidaan parhaiten lämpötilassa, joka on noin 200°C-600°C ja sekoitetut penteenit ja hekseenit noin 200°C-525°C. Alemman lämpötilan käyttö voi olla edullista, kun olefiini on helposti krakkattavaa pienemmiksi ei-toivotuiksi lajeiksi korkeammissa

15 lämpötiloissa. On myös mahdollista saavuttaa toivottujen tuotteiden korkeammat konsentraatiot alemmissa lämpötiloissa johtuen tosiasiaista, että haarautuneiden olefiinien korkeammat tasapainokonsentraatiot ovat mahdollisia alemmissa lämpötiloissa.

20

Tyypillisessä buteenin isomerisaatioprosessikaaviossa saate-
taan buteenihöyryvirta kosketuksiin sellaisen katalyytin
kanssa reaktorissa noin 320°C - noin 650°C, olefiinin osit-
taisessa noin 5 psi - noin 50 psi paineessa ja noin 15 psi -

25 noin 100 psi kokonaispaineessa ja olefiinipohjaissa noin 0,5 - noin 50 h⁻¹ WHSV:ssä. Edulliset isomerisaatio-olosuhteet suoritetaan noin 320°C-450°C lämpötilassa, ilmakehän paineessa ja olefiinipohjaisessa noin 2 - noin 15 h⁻¹, edullisemmin noin 2- noin 15 h⁻¹ WHSV:ssä.

30

Tyypillisessä penteeni-isomerisaatioprosessikaaviossa saate-
taan penteenihöyry kosketuksiin sellaisen katalyytin kanssa
reaktorissa, sanokaamme noin 250°C - noin 550°C, noin 3 psi -
noin 100 psi olefiinin osittaisessa paineessa ja noin 1 -

35 noin 100 h⁻¹ olefiinipohjaisessa WHSV:ssä. Edulliset isomerisaatio-olosuhteet suoritetaan noin 300°C-425°C lämpötilassa, ilmakehän paineessa ja olefiinipohjaisessa noin 2 - noin 40 h⁻¹ WHSV:ssä.

Sekoitetulle syötölle voidaan käyttää reaktio-olosuhteita, jotka ovat penteenin ja buteenin isomerisaatioprosessien välillä riippuen toivotusta seoksesta.

5

Tämän keksinnön prosessi voi käyttää zeoliittien yhdistelmää, jossa on yksi tai useampi yksiulotteinen huokosrakenne, jonka huokoskoko on tarpeeksi pieni viivästyttämään sivutuotteiden dimerisaatiota ja hiilikarstan muodostumista, jossa on tarpeeksi suuri huokosrakenne sallimaan lineaaris(t)en olefiini(e)n sisääntulemisen ja iso-olefiinituotteen (-tuotteiden) diffuusion. Näissä yhdistelmissä voi olla sekoitettujen zeoliittien pellettejä ja katalyyttien kerrostettuja kerrosjärjestelmiä, kuten esimerkiksi ZSM-22 ja/tai ZSM-23 ferrieriitin päällä, ferrieriitti ZSM-22:n ja/tai ZSM-23:n päällä ja ZSM-22 ZSM-23:n päällä. Kerrostetut katalyytit voivat olla saman muotoisia ja/tai kokoisia tai eri muotoisia ja/tai kokoisia, kuten 3,18 mm kolmoisliuska 0,79 mm lieriöiden päällä esimerkiksi.

20

Es erityisen edullisessa suoritusmuodossa annetaan prosessi isomeroidan rakenteellisesti lineaarinen olefiini, jossa on ainakin 4 hiiliatomia, sen vastaavaksi metyyli-haarautuneeksi iso-olefiiniksi, mihin sisältyy että saatetaan noin 200°C - noin 650°C lämpötilassa hiilivetysyöttö, jossa on ainakin yksi mainittu lineaarinen olefiini, kosketuksiin isomeroivan katalyytin kanssa, joka on tuotettu prosessilla, mihin sisältyy:

25

- (a) sekoitetaan (i) zeoliittijauhetta, jossa on ainakin yksi zeoliitti, jolla on ainakin yksi yksiulotteinen huokosrakenne, jonka huokoskoko on tarpeeksi pieni hidastamaan sivutuotteen dimerointia ja hiilimurskan muodostumista huokosrakenne- teessa, ja tarpeeksi suuri sallimaan lineaarisen olefiinin sisäänmenon ja sallimaan metyyli-haarautuneen iso-olefiinin muodostumisen,
- (ii) alumiinioksidia sisältävää sideainetta,
- (iii) vettä ja

35

(iv) tehokas määrä happoa, jossa on ainakin yksi polykarboksyylihappo petidoimaan zeoliittijauhe, sideaine tai sen seos tuottamaan täten seoksen;

(b) muodostetaan mainitun seoksen pelletti; ja

- 5 (c) kalsinoidaan mainittu pelletti noin 200°C-700°C lämpötilassa. Polykarboksyylihappoa on edullisesti läsnä noin 0,1 paino-% - noin 6 paino-% määränä perustuen (i):een ja (ii):een. Hapossa on edullisemmin komponentti (1) yksi tai useampi monokarboksyylihappo tai epäorgaanisia happoja ja (2)
- 10 yksi tai useampi polykarboksyylihappo.

Regeneraatio

- Prosessin aikana muodostuu jonkin verran hiilikarstaa katalyytin pinnalle. Katalyytin pinta, mihin hiilikarstaa muodostuu, voi olla ulommalla pinnalla ja/tai sisempien kanavi-
- 15 en pinnalla ja/tai katalyytin huokosissa. Siksi on edullista regeneroida katalyytti, kun muodostuu 30 paino-% hiilikarstaa (lähtökohta ei-karstautunut katalyytti).

- 20 Kun hiilikarstan kerääntyminen katalyytille saavuttaa pisteen, missä se tarvitsee regeneroida, lopetetaan hiilivetytysyöttö katalyytille, kaikki poistettavissa oleva pinnoite irrotetaan kuumalla kaasulla (esim. typpi ja/tai vety) ja katalyytti regeneroidaan sitten altistamalla se lämpökäsittelylle happea sisältävän kaasun kanssa. Irrottaminen voi-
- 25 daan suorittaa korkeassa paineessa tai kierrätämällä reaktoria paineistamalla ja poistamalla paine.

- Regeneraatio suoritetaan olosuhteissa, jotka ovat tehokkaat
- 30 polttamaan olennaisesti hiilikarsta pois karstautuneen katalyytin pinnalta.

- Isomerisaatio ja/tai regeneraatioprosessi voidaan suorittaa pakatussa runkoreaktorissa, kiinteässä kerroksessa tai leijukerrosreaktorissa. Katalyytin kerrosta voidaan liikuttaa ylöspäin tai alaspäin. Isomerisaatioprosessi ja regeneraatioprosessi voidaan suorittaa samassa kerroksessa tai erillisissä kerroksissa.
- 35

Valaiseva suoritusmuoto

Seuraavat valaisevat suoritusmuodot on annettu valaisemaan keksintöä lisää.

5 Katalyytin valmistus

Seuraavat esimerkit valaisevat katalyyttien valmistusmenetelmiä. Lähtö-zeoliittina käytettiin ammonium-ferrieriittiä, jonka piidioksidi-alumiinioksidi-moolisuhde on 62:1, pinta-ala 369 m²/g (P/Po=0,03), soodasisältö 480 ppm ja
10 n-heksaanin sorptiokyky 7,3 g/100 g zeoliittia.

Katalyyttikomponentit hienonnettiin viertomyllyllä käyttämällä Lancaster sekoitusviertomyllyä. Hienonnettu katalyyttimateriaali puristettiin suulakkeen läpi käyttämällä 2,25
15 cm tai 5,72 cm Bonnot neulasylinteripuristajaa.

Käytetty sideaine oli CATAPAL[®] D alumiinioksidi METHOCEL[®] F4M hydroksipropyylimetyyliselluloosa, jota käytettiin puristeapuna. Hapot saatiin The Aldrich Chemical Companylta.

20

Katalyytti A

Katalyytti A valmistettiin vertailevana esimerkkinä käyttämällä 1 paino-% etikkahappoa eikä polykarboksyylihappoa katalyytin valmistuksessa.

25

Lancaster sekoitusviertomylllyyn laitettiin 632 g ammoniumferrieriittiä (3,4 % hehkutushäviö ("LOI")) ja 92 g CATAPAL[®] D alumiinioksidia (LOI 26,2 %). Alumiinioksidia sekoitettiin ferrieriitin kanssa 5 min, minä aikana lisättiin 156 ml deionisoitua vettä. 6,8 g seos jääetikkahappoa ja 156 ml deionisoitua vettä lisättiin hitaasti viertomylllyyn alumioksidin peptidoimiseksi. Seosta sekoitettiin ja hienonnettiin viertomyllyllä 10 min. Lisättiin sitten hitaasti 0,20 g tetra-ammiinipalladiumnitraattia 156 ml:ssa deionisoitua vettä
30 samalla kun seosta hienonnettiin viertomylllyssä 5 lisäminuuttia. Lisättiin 10 g METHOCEL[®] (R) F4M hydroksipropyylimetyyliselluloosaa ja zeoliitti/alumiinioksidiseosta hienonnettiin viertomylllyssä 15 lisäminuuttia. Pursotusseoksen LOI
35

oli 43,5 %. Siirrettiin 90:10 zeoliitti/alumiinioksidiseosta 5,72 cm Bonnot suulakepuristimeen ja puristettiin käyttämällä ruostumatonta terässuutinlevyä, jossa oli 1,59 mm reiät.

5

Katalyytti B

Katalyytti B valmistettiin vertailevana esimerkkinä käyttämällä 2 paino-% etikkahappoa eikä polykarboksyylihappoa katalyytin valmistuksessa.

10

Lancaster sekoitusviertomyllyyn laitettiin 64,5 g ammoniumferrieriittiä (5,4 % LOI) ja 9,1 g CATAPAL[®] D alumiinioksidia (LOI 25,7 %). Alumiinioksidia sekoitettiin ferrieriitin kanssa 5 min, minä aikana lisättiin 15 ml deionisoitua vettä. 1,4 g seos jääetikkahappoa ja 15 ml deionisoitua vettä lisättiin hitaasti viertomyllyyn alumiinioksidin peptidoimiseksi. Seosta sekoitettiin ja hienonnettiin viertomyllyllä 10 min. Lisättiin sitten hitaasti 0,02 g tetra-ammiinipalladiumnitraattia 15 ml:ssa deionisoitua vettä samalla kun seosta hienonnettiin viertomyllyssä 5 lisäminuutin jakso. Lisättiin 1 g METHOCEL[®] (R) F4M hydroksipropyylimetyyliselloosaa ja zeoliitti/alumiinioksidiseosta hienonnettiin viertomyllyssä 15 lisäminuuttia. Pursotusseoksen LOI oli 43,5 %. Siirrettiin 90:10 zeoliitti/alumiinioksidiseosta 5,72 cm Bonnot suulakepuristimeen ja puristettiin käyttämällä ruostumatonta terässuutinlevyä, jossa oli 1,59 mm reiät.

20

25

Katalyytti C

Tämä esimerkki esittää keksinnön valmistuksen. Katalyyttiä C valmistettiin käyttämällä 1 paino-% etikkahappoa ja 1 paino-% sitruunahappoa.

30

35

Lancaster sekoitusviertomyllyyn laitettiin 645 g ammoniumferrieriittiä (5,4 % LOI) ja 91 g CATAPAL[®] D alumiinioksidia (LOI 25,7 %). Alumiinioksidia sekoitettiin ferrieriitin kanssa 5 min, minä aikana lisättiin 152 ml deionisoitua vettä. 6,8 g seos jääetikkahappoa, 7,0 g sitruunahappoa ja 152 ml deionisoitua vettä lisättiin hitaasti viertomyllyyn alu-

miinioksidin peptidoimiseksi. Seosta sekoitettiin ja hienonnettiin viertomyllyllä 10 min. Lisättiin sitten hitaasti 0,20 g tetra-ammiinipalladiumnitraattia 153 ml:ssa deionisoitua vettä samalla kun seosta hienonnettiin viertomyllyssä 5 lisäminuuttia. Lisättiin 10 g METHOCEL[®] (R) F4M hydroksi-propyyylimetyyliselluloosaa ja zeoliitti/alumiinioksidiseosta hienonnettiin viertomyllyssä 15 lisäminuuttia. Pursotusseoksen LOI oli 43,5 %. Siirrettiin 90:10 zeoliitti/alumiinioksidiseosta 5,72 cm Bonnot suulakepuristimeen ja puristettiin 10 käyttämällä ruostumatonta terässuutinlevyä, jossa oli 1,59 mm reiät.

Katalyytti D

Katalyytti D valmistettiin vertailevana esimerkkinä käyttämällä 2 paino-% sitruunahappoa eikä monokarboksyylihappoa tai epäorgaanista happoa katalyytin valmistuksessa.

Lancaster sekoitusviertomylllyyn laitettiin 645 g ammoniumferrieriittiä (5,4 % LOI) ja 91 g CATAPAL[®] D alumiinioksidia (LOI 25,7 %). Alumiinioksidia sekoitettiin ferrieriitin kanssa 5 min, minä aikana lisättiin 155 ml deionisoitua vettä. 14,0 g seos sitruunahappoa ja 154 ml deionisoitua vettä lisättiin hitaasti viertomylllyyn alumiinioksidin peptidoimiseksi. Seosta sekoitettiin ja hienonnettiin viertomyllyllä 10 min. Lisättiin sitten hitaasti 0,20 g tetra-ammiinipalladiumnitraattia 155 ml:ssa deionisoitua vettä samalla kun seosta hienonnettiin viertomyllyssä 5 lisäminuuttia. Lisättiin 10 g METHOCEL[®] (R) F4M hydroksipropyyylimetyyliselluloosaa ja zeoliitti/alumiinioksidiseosta hienonnettiin viertomyllyssä 15 lisäminuuttia. Pursotusseoksen LOI oli 43,5 %. Siirrettiin 90:10 zeoliitti/alumiinioksidiseosta 5,72 cm Bonnot suulakepuristimeen ja puristettiin käyttämällä ruostumatonta terässuutinlevyä, jossa oli 1,59 mm reiät.

Katalyytti E

Tämä esimerkki esittää katalyytin valmistuksen käyttämällä 1 paino-% etikkahappoa ja 1 paino-% glykoli-happoa.

Lancaster sekoitusviertomyllyyn laitettiin 598 g ammoniumferrieriittiä (14,9 % LOI) ja 76 g CATAPAL[®] D alumiinioksidia (LOI 25,7 %). Alumiinioksidia sekoitettiin ferrieriitin kanssa 5 min, minä aikana lisättiin 107 ml deionisoitua vettä. 5,7 g seos jääetikkahappoa, 5,7 g glykoli-happoa ja 107 ml deionisoitua vettä lisättiin hitaasti viertomyllyyn alumiinioksidin peptidoimiseksi. Seosta hienonnettiin viertomyllyllä 10 min. Lisättiin sitten hitaasti 0,167g tetra-ammiinipalladiumnitraattia 107 ml:ssa deionisoitua vettä samalla kun seosta hienonnettiin viertomyllyssä 5 lisäminuuttia. Lisättiin 10 g METHOCEL[®] (R) F4M hydroksipropyylimetyyliselluloosaa ja zeoliitti/alumiinioksidiseosta hienonnettiin viertomyllyssä 15 lisäminuuttia. Pursotusseoksen LOI oli 43,5 %. Siirrettiin 90:10 zeoliitti/alumiinioksidiseosta 5,72 cm Bonnot suulakepuristimeen ja puristettiin käyttämällä ruostumatonta terässuutinlevyä, jossa oli 1,59 mm reiät.

Katalyytti F

Tämä esimerkki esittää keksinnön valmistuksen. Katalyyttiä F valmistettiin käyttämällä 1 paino-% etikkahappoa ja 1 paino-% viinihappoa.

Lancaster sekoitusviertomyllyyn laitettiin 598 g ammoniumferrieriittiä (14,9 % LOI) ja 76 g CATAPAL[®] D alumiinioksidia (LOI 25,7 %). Alumiinioksidia sekoitettiin ferrieriitin kanssa 5 min, minä aikana lisättiin 107 ml deionisoitua vettä. 5,7 g seos jääetikkahappoa, 5,7 g D,L-viinihappoa ja 107 ml deionisoitua vettä lisättiin hitaasti viertomyllyyn alumiinioksidin peptidoimiseksi. Seosta sekoitettiin ja hienonnettiin viertomyllyllä 10 min. Lisättiin sitten hitaasti 0,167 g tetra-ammiinipalladiumnitraattia 107 ml:ssa deionisoitua vettä samalla kun seosta hienonnettiin viertomyllyssä 5 lisäminuuttia. Lisättiin 10 g METHOCEL[®] (R) F4M hydroksipropyylimetyyliselluloosaa ja zeoliitti/alumiinioksidiseosta hienonnettiin viertomyllyssä 15 lisäminuuttia. Pursotusseoksen LOI oli 43,5 %. Siirrettiin 90:10 zeoliitti/alumiinioksidiseosta 5,72 cm Bonnot suulakepuristimeen ja puristettiin

käyttämällä ruostumatonta terässuutinlevyä, jossa oli 1,59 mm reiät.

Suulakepuristeen kuivaus ja kalsinointi

- 5 Kaikki edellä olleet kosteat suulakepusristeet (katalyytit A-F) kuivattiin 125°C:ssa 16 h. Kuivauksen jälkeen suulakepuristeet rikottiin pitkittäen käsin. Suulakepusristeet kalsinointiin virtaavassa ilmassa 200°C:ssa 2 h ja 500°C:een maksimilämpötilassa 2 h. Suulakepusristeen annettiin jäähtyä
- 10 typellä täytetyssä eksikkaattorissa ennen reaktoreihin laittamista.

Testausmenetelmä

Isomerisaatio

- 15 Ruostumattomasta teräksestä olevaa putkea, 2,54 mm OD, 1,52 cm ID ja 66 cm pitkä, käytettiin reaktorina. Lämpösäiliö ulottui 50,8 cm putken päästä. Reaktorin lataamiseksi se käännettiin ensin ja pieni lasivillatulppa liu'utettiin alas reaktoriputkea lämpösäiliön päällä, kunnes se osui putken
- 20 pohjaan. Lisättiin piikarbidia (20 seulamitta) noin 15,2 cm syvyyteen. Tämän päälle laitettiin pieni lasivillatulppa. Noin 4 g katalyyttipartikkeleita, 6-20 seulamittaa, jotka oli sekoitettu noin 60 g kanssa tuoretta piikarbidia (60-80 seulamittaa), lisättiin kahdessa osassa katalyytin tasaiseksi
- 25 jakaantumiseksi. Katalyyttikerros oli tyypillisesti noin 25,4 cm pitkä. Katalyytin päälle lisättiin toinen pala lasivillaa ja reaktoriin laitettiin kansi 20 seulakoon piikarbidista, jonka jälkeen tuli lopullinen lasivillatulppa. Monipistelämpöelementti asennettiin lämpösäiliöön ja asetettiin siten, että lämpötilaa voitiin taarkkailla katalyyttikerroksessa yläpuolella, alapuolella ja kolmessa eri paikassa. Reaktori käännettiin ja uuni asennettiin.
- 30

- Syöttö jota käytettiin, oli Scott Specialty Gases:ltä saatua
- 35 1-buteenia, jonka 1-buteenisisältö oli suurempi kuin 99,2 paino-%. 1-buteeni syötettiin reaktoriin kaasufaasissa.

Reaktorin aloittamiseksi sitä kuumennettiin ensin haluttuun toimivaan lämpötilaan yli 4 h jakso ja pidettiin toimivassa lämpötilassa 2 h, kaikki nestetyypen alaisena. Tämän esikäsittelyn jälkeen typpivirta katkaistiin ja 1-buteeni lisättiin sellaisella nopeudella, että annettiin 36 g/h syöttönopeus, 9,0 h⁻¹ tunnittainen painotilanopeus. Reaktori toimi 3 psig ulosvirtauspaineella ja 430°C lämpötilassa.

Laskut

Muutokset ja selektiivisyys lasketaan jokaiselle näytteelle testiajojen aikana. Siksi muutoksen ja selektiivisyyden laskeminen heijastaa buteeni-1:n (B1) ja buteeni-2:n (B2) ja isobutyleenin (IB1) syötön (FD) ja ulosvirtaavan nesteen (EFF) konsentraatioita. Muutos lasketaan seuraavasti:

$$\% \text{ Muutos} = \frac{(p\text{-}\%B1 + p\text{-}\%B2)FD - (p\text{-}\%B1 + p\text{-}\%B2)EFF}{(p\text{-}\%B1 + p\text{-}\%B2)FD} \times 100$$

selektiivisyys lasketaan seuraavasti:

$$\% \text{ Selektiivisyys} = \frac{(p\text{-}\%IB1)EFF - (p\text{-}\%IB1)FD}{(p\text{-}\%B1 + p\text{-}\%B2)FD - (p\text{-}\%B1 + p\text{-}\%B2)EFF} \times 100$$

ja saanto lasketaan seuraavasti

$$\% \text{ Saanto} = \frac{(p\text{-}\%IB1)EFF - (p\text{-}\%IB1)FD}{(p\text{-}\%B1 + p\text{-}\%B2)FD} \times 100$$

Taulukko 1 esittää tulokset erilaisten edellä valmistettujen katalyyttien testauksesta. Tässä taulukossa annetaan katalyytin ajoajan tunnit isomerointiprosessissa. "Ajoaika" on kuvattu tässä ajaksi ajon aloituksesta, jolloin metyyli-haarautuneen iso-olefiinin konsentraatio tuotteessa on vähentynyt 33 p-:iin sen jälkeen, kun se on saavuttanut sen piikkinsä. Taulukossa annetaan myös katalyytin selektiivisyys 40 % muunnoksella, 45 % muunnoksella ja 50 % muunnoksella ja metyyli-haarautuneen iso-olefiinin (isobutyleeni)

korkein konsentraatio (paino-%) tuotteessa testauksen aikana.

Taulukko 1

	Katalyytti	p-% HOAC	p-% poly- karboksyy- lihappo	% selek- muunnok-	tiivisyys sessa	kiinteässä	Ajoaika (h) 33 p- %:iin IB- tuotteessa	Max. IB tuottees- sa ajon aikana
5				<u>40 %</u>	<u>45 %</u>	<u>50 %</u>		
	A	1	0	83	78	69	85	35,2
	B	2	0	80	73	65	65 ¹	32,8
	C	1	1 sitruuna	88	83	74	217	38,2
	D	0	2 sitruuna	87	82	72	169	37,5
10	E	1	1 glykoli	84	80	69	82	36,4
	F	1	1 viini	89	82	72	183	37,4

¹ Katalyytti ei saavuttanut koskaan 33 p-% isobutyleeniä tuotteessa testiolosuhteissa. Maksimi isobutyleeni tuotteessa oli 32,8 p-% 65 h ajoajassa.

Kuten taulukosta 1 voidaan nähdä, oli katalyytillä, jossa käytettiin sekä etikkahappoa että sitruunahappoa katalyytin valmistuksessa (katalyytti C), ajopituus, joka oli karkeasti 3 kertaa suurempi kuin mikä saatiin katalyytillä, missä oli käytetty vain etikkahappoa (katalyytit A ja B). Voidaan myös nähdä, että katalyytillä C on merkitsevästi pidempi ajoaika ja korkeampi isobutyleenisaanto (so. korkeampi isobutyleenikonsentraatio tuotteessa), kun katalyytti jossa käytettiin vain sitruunahappoa (katalyytti D). Lisäksi isobutyleeniselektiivisyyden mitatuilla muunnostasoilla katalyytille C havaittiin olevan korkeampi kun verrattiin katalyyttiin A ja B. Esimerkiksi katalyytti C saavutti isobutyleeniselektiivisyyden 40 % muunnoksella 88 %:sta verrattuna 80-83 %, joka saatiin katalyyteillä A ja B. Muut happojen yhdistelmät, kuten ne joita käytettiin valmistettaessa katalyyttejä E ja F, tuottivat myös parantuneen runko-olefiini-isomerisääntiosuorituksen verrattuna katalyytti B:hen.

Katalyytin ominaisuudet

Edellä olevissa esimerkeissä olleet katalyytit olivat kaikki 90 paino-% zeoliittia ja 10 paino-% alumiinioksidia (vedettömät kiintoaineet perusteella). Taulukossa 2 on luetteloitu joitakin katalyyttien fysikaalisia ominaisuuksia.

25 Taulukko 2

Katalyytti (ml/g)	Pinta-ala (m ² /g)			Mikrohuokostilavuus
	BET	P/Po=0,03	LANGMUIR	
A	301	358	408	0,1140
30 C	306	364	417	0,1150
D	304	362	415	0,1148

A:lla, C:llä ja D:llä on olennaisesti sama rouhelujuus.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistaa katalyytti rakenteellisesti isome-
roimaan lineaarinen olefiini, jossa on ainakin 4 hiiliato-
mia, sen vastaavaksi metyyli-haarautuneeksi iso-olefiiniksi,
5 mihin sisältyy:

(a) sekoitetaan (i) zeoliittijauhetta, jossa on ainakin yksi
zeoliitti, jolla on ainakin yksi yksiulotteinen huokosraken-
ne, jonka huokoskoko on tarpeeksi pieni hidastamaan sivu-
tuotteen dimerointia ja hiilikarstan muodostumista, ja tar-
10 peeksi suuri sallimaan lineaarisen olefiinin sisäänmenon ja
sallimaan metyyli-haarautuneen iso-olefiinin muodostumisen,
(ii) sideainetta,

(iii) vettä ja

(iv) noin 0,1 paino-% - noin 6 paino-%:iin perustuen (i):een
15 ja (ii):een ainakin yhtä monokarboksyylimahppoa tai epäor-
gaanista mahppoa ja

(v) noin 0,1 paino-% - noin 6 paino-%:iin perustuen (i):een
ja (ii):een ainakin yhtä polykarboksyylimahppoa;

(b) muodostetaan yksi tai useampi yhtenäinen partikkeli saa-
20 dusta seoksesta; ja

(c) kalsinoidaan mainitut partikkelit noin 200°C-700°C lämpö-
tilassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t-
25 t u siitä, että komponentti (v) on orgaaninen mahppo, jolla
on C₆-C₁₀ hydrokarbyylisegmentti ja ainakin kaksi karboksy-
lihapporyhmää.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n-
30 n e t t u siitä, että komponentti (v) on orgaaninen mahppo,
jossa on ainakin kaksi karboksyylimahpporyhmää ja ainakin
yksi hydroksyyliiryhmä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t-
35 t u siitä, että komponentti (v) on tartaarihahppo, sitruuna-
hahppo, omenahahppo, oksaalihahppo, adipiinihahppo, maloni-
hahppo, galaktaarihahppo, 1,2-syklopentaanidikarboksyylimahppo, male-
iinihahppo, fumaarihahppo, itakonihahppo, ftaalihahppo, teref-

taalihappo, fenyyylimalonihappo, hydroksiftaalihappo, dihydroksifumaarihappo, trikarballyylihappo, bentseeni-1,3,5-trikarboksyylihappo, isositruunahappo, musiinihappo tai glukarihappo.

5

5. Minkä tahansa patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (iv) on monoar-boksyylihappo, jossa on substituoitu tai ei-substituoitu C_1 - C_{20} hydrokarbyyliryhmä tai epäorgaaninen happo.

10

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (iv) on muurahaishappo, etikkahappo, glykolihappo tai typpihappo.

15

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (iv) on etikkahappo ja komponentti (v) on sitruunahappo.

20

8. Minkä tahansa edellä olleiden patenttivaatimusten mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentin (iv) suhde komponenttiin (v) vaiheessa (a) on noin 1:60 - noin 60:1.

25

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (iv):ää on läsnä noin 0,5 - 4 paino-% määränä perustuen perustuen seokseen ja komponentin (iv) suhde komponenttiin (v) on noin 1:10 - noin 10:1.

30

10. Minkä tahansa edellä olleiden patenttivaatimusten mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine on alumiinioksidi, alumiinisilikaatti tai savi.

35

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine on korkeadisperginen alumiinioksidi.

12. Minkä tahansa edellä olleiden patenttivaatimusten mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lopullisessa ka-

talyytissä on 60-99,5 paino-% zeoliittia ja 0,5-40 paino-% alumiinioksidia.

13. Minkä tahansa edellä olleiden patenttivaatimusten mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zeoliitin huokoskoko on suurempi kuin noin 0,42 nm ja pienempi kuin noin 0,7 nm.

14. Minkä tahansa edellä olleiden patenttivaatimusten mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zeoliitillä on ferrieriitin isotyyppinen ristikkorakenne.

15. Menetelmä rakeneteellisesti isomeroida lineaarinen olefiini, jossa on ainakin 4 hiiliatomia, sen vastaavaksi metyyli-haarautuneeksi iso-olefiiniksi, mihin sisältyy että saatetaan noin 200°C - noin 650°C lämpötilassa hiilivetysyöttövirta, jossa on ainakin yksi mainittu lineaarinen olefiini, kosketuksiin isomeroivan katalyytin kanssa, joka on tuotettu millä tahansa edellä olleiden vaatimusten menetelmällä.

16. Menetelmä rakenteellisesti isomeroida lineaarinen olefiini, jossa on ainakin 4 hiiliatomia, sen vastaavaksi metyyli-haarautuneeksi iso-olefiiniksi, mihin sisältyy, että saatetaan noin 200°C - noin 650°C lämpötilassa hiilivetysyöttövirta, jossa on ainakin yksi mainittu lineaarinen olefiini, kosketuksiin isomeroivan katalyytin kanssa, joka on tuotettu menetelmällä, mihin sisältyy:

(a) sekoitetaan (i) zeoliittijauhetta, jossa on ainakin yksi zeoliitti, jolla on ainakin yksi yksiulotteinen huokosrakenne, jonka huokoskoko on tarpeeksi pieni hidastamaan sivutuotteen dimerisointia ja hiilikarstan muodostumista, ja tarpeeksi suuri sallimaan lineaarisen olefiinin sisäänmenon ja sallimaan metyyli-haarautuneen iso-olefiinin muodostumisen,

(ii) alumiinioksidia sisältävää sideainetta,

(iii) vettä ja

(iv) tehokas määrä happoa, jossa on ainakin yksi polykarboksyylihappo, peptidoimaan zeoliittijauhe, sideaine tai niiden seos täten tuottaen seoksen;

5 (b) muodostetaan yksi tai useampi yhtenäinen partikkeli mainitusta seoksesta; ja

(c) kalsinoidaan mainitut partikkelit noin 200°C-700°C lämpötilassa.