Octrooiraad

(10)A **Terinzagelegging** (11) **7902019**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel.**

(51) Int.Cl³.: C07C3/10, B01J21/16.

(71) Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.

(74) Gem.: Drs. A. Keuzenkamp c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 7902019.

(22) Ingediend 14 maart 1979.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 september 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
Carel van Bylandtlaan 30, 's-Gravenhage

Korte aanduiding: Werkwijze voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel uit een mono-olefine met ten hoogste 4 koolstofatomen in het molecule (een C_4^- mono-olefine) of uit een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit C_4^- mono-olefinen bestaat onder toepassing van een kristallijn silicaat als katalysator. Genoemde kristallijne silicaten zijn gekenmerkt doordat zij na 1 uur calcineren in lucht bij 500°C de volgende eigenschappen bezitten:

a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven 600°C,

b) een röntgenpoederdiffractiepatroon dat onder meer de in tabel A vermelde reflecties bevat

Tabel A

Straling: Cu-Kα	Golflengte 0,15418 nm
2 θ	relatieve intensiteit
7,8 - 8,2	S
8,7 - 9,1	M
11,8 - 12,1	Z
12,4 - 12,7	Z
14,6 - 14,9	Z
15,4 - 15,7	Z
15,8 - 16,1	Z
17,6 - 17,9	Z
19,2 - 19,5	Z
20,2 - 20,6	Z
20,7 - 21,1	Z
23,1 - 23,4	ZS
23,8 - 24,1	ZS
24,2 - 24,8	S
29,7 - 30,1	M

waarin de gebruikte letters de volgende betekenis hebben:

ZS = zeer sterk; S = sterk; M = matig; Z = zwak;

θ = de hoek volgens Bragg

7902019

c) na omzetting van het silicaat in de H-vorm en na evacuatie bij 2×10^{-9} bar en 400°C gedurende 16 uren en gemeten bij een koolwaterstofdruk van 8×10^{-2} bar en 100°C bedraagt de adsorptie van n-hexaan ten minste 0,8 mmol/g, de adsorptie van 2,2-dimethylbutaan ten minste 0,5 mmol/g en de verhouding $\frac{\text{adsorptie n-hexaan}}{\text{adsorptie 2,2-dimethylbutaan}}$ ten minste 1,5

d) de samenstelling uitgedrukt in molen van de oxyden is de volgende

$y.(1,0 \pm 0,3)\ M_{n/2}O.y.Al_2O_3.SiO_2$

waarin M = H en/of alkalimetaal en/of aardalkalimetaal, n is de valentie van M en $0 < y \leqslant 0,1$.

Voor de onder c) genoemde adsorptiemetingen dient het silicaat eerst te worden omgezet in de H-vorm. Deze omzetting vindt plaats door het bij 500°C gecalcineerde silicaat te koken met 1.0 molair NH_4NO_3 oplossing, te wassen met water, opnieuw te koken met 1.0 molair NH_4NO_3-oplossing en te wassen, te drogen bij 120°C en te calcineren bij 500°C.

Bij een onderzoek door Aanvraagster inzake bovengenoemde werkwijze is gebleken dat de aromaatselectiviteit alsmede de verandering van deze selectiviteit met de tijd van deze katalysatoren in de eerste plaats sterk afhankelijk zijn van de waarde van y in de formule die de brutosamenstelling van het silicaat weergeeft en verder van de gemiddelde kristallietgrootte (d) van het silicaat. Vastgesteld werd dat om een aromaatselectiviteit alsmede een verandering van deze selectiviteit met de tijd te bereiken welke acceptabel zijn voor commerciële toepassing van het proces, y ten minste 0,0030 en ten hoogste 0,0075 dient te bedragen en d ten hoogste 500 nm dient te zijn.

De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel waarbij een C_4^- mono-olefine of een

koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit C_4^- mono-olefine bestaat in contact wordt gebracht met een kristallijn silicaat zoals hierboven gedefinieerd als katalysator, waarbij de waarde van y in de formule die de brutosamenstelling van het silicaat weergeeft ten minste 0,0030 en ten hoogste 0,0075 bedraagt en het silicaat een d van ten hoogste 500 nm bezit.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding dient te worden uitgegaan van een C_4^- mono-olefine of van een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit C_4^- mono-olefinen bestaat. Als C_4^- mono-olefinen komen in aanmerking etheen, propeen, buteen en isobuteen. Indien van een koolwaterstofmengsel wordt uitgegaan dat naast één of meer C_4^- mono-olefinen één of meer andere koolwaterstoffen bevat, kunnen deze andere koolwaterstoffen o.a. paraffinen, diolefinen of C_5^+ mono-olefinen zijn. Bij voorkeur wordt uitgegaan van een C_3 of C_4 mono-olefine of een koolwaterstofmengsel dat in hoofdzaak uit één of meer van deze mono-olefinen bestaat. Een zeer geschikte voeding voor de onderhavige werkwijze is een in hoofdzaak uit C_3 en/of C_4 mono-olefinen bestaand koolwaterstofmengsel verkregen als bijprodukt bij het katalytisch- of thermisch kraken van koolwaterstoffen, in het bijzonder bij het thermisch kraken van koolwaterstoffen ter bereiding van ethyleen.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 350 tot 550°C en in het bijzonder van 400 tot 500°C, een druk van 3 tot 20 bar en in het bijzonder van 5 tot 15 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 1-20 $g.g^{-1}.uur^{-1}$ en in het bijzonder van 2-10 $g.g^{-1}.uur^{-1}$. Desgewenst kan de werkwijze worden uitgevoerd in tegenwoordigheid van waterstof.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt een C_4^- mono-olefine of een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit C_4^- mono-olefinen bestaat en in het bijzonder een C_3 of C_4 mono-olefine of een koolwaterstof-

mengsel dat in hoofdzaak uit één of meer van deze mono-olefinen bestaat omgezet tot een aromatisch koolwaterstofmengsel door deze voeding in contact te brengen met een kristallijn silicaat dat o.a. is gedefinieerd aan de hand van het röntgenpoederdiffractiepatroon dat het silicaat vertoont na 1 uur calcineren in lucht bij 500°C. Dit röntgenpoederdiffractiepatroon dient onder meer de in tabel A vermelde reflecties te bevatten. Het volledige röntgenpoederdiffractiepatroon van een typisch voorbeeld van een silicaat dat in aanmerking komt voor toepassing volgens de uitvinding is weergegeven in tabel B (straling: Cu-Kα; golflengte: 0,15418 nm.)

Tabel B

2 θ	relatieve intensiteit (100. I:I_o)	omschrijving
8,00	55	SP
8,90	36	SP
9,10	20	SR
11,95	7	NL
12,55	3	NL
13,25	4	NL
13,95	10	NL
14,75	9	BD
15,55	7	BD
15,95	9	BD
17,75	5	BD
19,35	6	NL
20,40	9	NL
20,90	10	NL
21,80	4	NL
22,25	8	NL
23,25	100*)	SP
23,95	45	SP
24,40	27	SP
25,90	11	BD
26,70	9	BD
27,50	4	NL
29,30	7	NL
29,90	11	BD
31,25	2	NL
32,75	4	NL
34,40	4	NL
36,05	5	BD
37,50	4	BD
45,30	9	BD

*) I_o = intensiteit van de sterkste gescheiden reflectie die in het patroon voorkomt.

De in tabel B gebruikte letters ter omschrijving van de reflecties hebben de volgende betekenis:
SP = scherp; SR = schouder; NL = normaal; BD = breed;
θ is de hoek volgens Bragg.

De kristallijne silicaten welke bij de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast als katalysator kunnen worden bereid uitgaande van een waterig mengsel dat de volgende verbindingen bevat:
een of meer verbindingen van een alkali- of aardalkalimetaal(M), een of meer verbindingen welke een organisch kation(R) bevatten of waaruit een dergelijk kation tijdens de bereiding van het silicaat wordt gevormd, een of meer silicium verbindingen en een of meer aluminium verbindingen. De bereiding vindt plaats door het mengsel op verhoogde temperatuur te houden tot het silicaat is gevormd en vervolgens de kristallen van het silicaat af te scheiden van de moederloog. In het waterige mengsel waaruit de silicaten worden bereid dienen de verschillende verbindingen in de volgende verhouding, uitgedrukt in molen van de oxyden, aanwezig te zijn

$M_{2/n}O:(R)_{2/p}O$ = 0,1-20,
$(R)_{2/p}O:SiO_2$ = 0,01-0,5,
$SiO_2:Al_2O_3$ = 130-600, en
$H_2O:SiO_2$ = 5-50;

n is de valentie van M en p is de valentie van R.

Bij de bereiding van de silicaten gaat men bij voorkeur uit van een basismengsel waarin M aanwezig is in een natriumverbinding en R in een tetrapropylammoniumverbinding.

Voor de silicaten welke in aanmerking komen om te worden toegepast als katalysator bij de werkwijze volgens de uitvinding geldt:

$0,0075 \geq y \geq 0,0030$ en $d \leq 500$ nm

De waarde van y in de formule die de samenstelling van de silicaten weergeeft kan worden geregeld met behulp van de molaire verhouding tussen SiO_2 en Al_2O_3 in het uitgangs-

mengsel, in die zin dat silicaten met een lagere waarde voor y worden verkregen naarmate de molaire verhouding tussen SiO_2 en Al_2O_3 in het uitgangsmengsel hoger wordt gekozen. De gemiddelde kristallietgrootte d van de silicaten kan worden geregeld met behulp van de molaire verhouding tussen $(R)_{2/p}O$ and SiO_2 in het uitgangsmengsel, in die zin dat silicaten met een lagere gemiddelde kristallietgrootte worden verkregen naarmate de molaire verhouding tussen $(R)_{2/p}O$ en SiO_2 in het uitgangsmengsel hoger wordt gekozen.

De op bovenbeschreven wijze bereide silicaten bevatten alkalimetaal- en/of aardalkalimetaalionen alsmede organische kationen. Onder toepassing van geschikte uitwisselingsmethoden kunnen de alkalimetaal- en aardalkalimetaalionen worden vervangen door andere kationen zoals waterstofionen of ammoniumionen. Organische kationen kunnen zeer geschikt worden omgezet tot waterstofionen door de silicaten te calcineren. De kristallijne silicaten welke bij de werkwijze volgens de uitvinding als katalysator worden toegepast bezitten bij voorkeur een alkalimetaalgehalte van minder dan 0,1 gew.% en in het bijzonder van minder dan 0,01 gew.%. Bij toepassing als katalysator kunnen de kristallijne silicaten desgewenst worden gecombineerd met een bindermateriaal zoals bentoniet of kaolien.

De werkwijze volgens de uitvinding kan zeer geschikt worden uitgevoerd door de voeding in opwaartse- of neerwaartse richting door een verticaal opgestelde reactor te leiden waarin zich een vast- of bewegend bed van de betreffende katalysator bevindt.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld.

Voorbeeld

Er werden zes kristallijne silicaten (silicaten A-F) bereid door mengsels van SiO_2, $NaAlO_2$, NaOH en $[(C_3H_7)_4N]OH$ in water in een autoclaaf onder autogene druk gedurende 24 uur op 150°C te verhitten. Na afkoeling van de reactie-

mengsels werden de ontstane silicaten afgefiltreerd, gewassen met water tot de pH van het waswater circa 8 bedroeg en 2 uren gedroogd bij 120°C. Na 1 uur calcineren in lucht bij 500°C hadden de silicaten A-F de volgende eigenschappen.

a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven 800°C,

b) een röntgenpoederdiffractiepatroon in hoofdzaak overeenstemmend met dat vermeld in tabel B,

c) na omzetting van het silicaat in de H-vorm en na evacuatie bij 2×10^{-9} bar en 400°C gedurende 16 uren en gemeten bij een koolwaterstofdruk van 8×10^{-2} bar en 100°C bedraagt de adsorptie van n-hexaan 1,2 mmol/g, de adsorptie van 2,2-dimethylbutaan 0,7 mmol/g en de verhouding

$$\frac{\text{adsorptie van n-hexaan}}{\text{adsorptie van 2,3-dimethylbutaan}}$$ 1.7.

d) de samenstelling uitgedrukt in molen van de oxyden, is de volgende

silicaat A:	0,0105 M_2O.	0,0105 Al_2O_3.	SiO_2
" B:	0,0069 M_2O.	0,0069 Al_2O_3.	SiO_2
" C:	0,0059 M_2O.	0,0059 Al_2O_3.	SiO_2
" D:	0,0038 M_2O.	0,0038 Al_2O_3.	SiO_2
" E:	0,0031 M_2O.	0,0031 Al_2O_3.	SiO_2
" F:	0,002 M_2O.	0,002 Al_2O_3.	SiO_2

waarin M = H en Na.

De molaire samenstelling van de waterige mengsels waaruit de silicaten A-F werden bereid zijn vermeld in tabel C.

Tabel C

Silicaat	A	B	C	D	E	F
Na_2O	5	8	8	16	16	24
Al_2O_3	1	1	1	1	1	1
$[(C_3H_7)_4N]_2O$	22,5	36	12	72	24	108
SiO_2	125	200	200	400	400	600
H_2O	2250	3600	3600	7200	7200	10800

Uit de silicaten A-F werden resp.de silicaten I-VI bereid door de bij 500°C gecalcineerde materialen te koken met 1,0 molair NH_4NO_3 oplossing, te wassen met water, opnieuw te koken met 1,0 molair NH_4NO_3 oplossing en te wassen, te drogen bij 120°C en te calcineren bij 500°C.

De silicaten I-VI werden beproefd als katalysator voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel uit isobuteen. De beproeving vond plaats in een reactor van 50 ml waarin zich een vast katalysatorbed bevond met een volume van 5 ml bestaande uit het betreffende silicaat. Isobuteen werd bij 400°C, een druk van 10 bar, een ruimtelijk doorvoersnelheid van 3,4 g isobuteen/g silicaat/uur en een H_2/isobuteen mol. verhouding van 5:1 over de katalysator geleid. De resultaten van deze experimenten zijn vermeld in tabel D. In de tabel zijn opgenomen:

a) de aromaatselectiviteiten (uitgedrukt als opbrengst aan aromaten in gew.% gebaseerd op isobuteenvoeding) na 1 dag en na 10 dagen,
b) y van het toegepaste silicaat,
c) de gemiddelde kristallietgrootte (d) van het toegepaste silicaat,

Tabel D

Experiment	1	2	3	4	5	6
Silicaat	I	II	III	IV	V	VI
y	0,0105	0,0069	0,0059	0,0038	0,0031	0,0020
d, nm	250	200	900	200	700	300
aromaatselectiviteit na 1 dag, gew.%	25	24	21	22	21	17
aromaatselectiviteit na 10 dagen, gew.%	2	21	6	20	13	14

Van de in tabel D vermelde experimenten zijn alleen de experimenten 2 en 4 experimenten volgens de uitvinding. Bij deze experimenten werden als katalysatoren silicaten toegepast welke voldeden aan de eisen inzake y en d. Bij deze experimenten werden zowel een hoge aromaatselecti-

viteit als een geringe verandering van deze selectiviteit met de tijd bereikt. De experimenten 1, 3, 5 en 6 vallen buiten het kader van de uitvinding en zijn te vergelijking opgenomen. Bij experiment 1 werd een silicaat toegepast met een te hoge y en bij de experimenten 3 en 5 een silicaat met een te hoge d hetgeen leidde tot een onacceptabel snelle daling van de aromaatselectiviteit. Bij experiment 6 werd een silicaat toegepast met een te lage y waardoor een onacceptabel lage aromaatselectiviteit werd verkregen.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel, met het kenmerk, dat een C_4^- mono-olefine of een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit C_4^- mono-olefinen bestaat, in contact wordt gebracht met een kristallijn silicaat als katalysator, welk silicaat is gekenmerkt doordat het na 1 uur calcineren in lucht bij 500°C de volgende eigenschappen bezit:

a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven 600°C,

b) een röntgenpoederdiffractiepatroon dat onder meer de in tabel A vermelde reflecties bevat

Tabel A

Straling: Cu-Kα	Golflengte 0,15418 nm
2 θ	relatieve intensiteit
7,8 - 8,2	S
8,7 - 9,1	M
11,8 - 12,1	Z
12,4 - 12,7	Z
14,6 - 14,9	Z
15,4 - 15,7	Z
15,8 - 16,1	Z
17,6 - 17,9	Z
19,2 - 19,5	Z
20,2 - 20,6	Z
20,7 - 21,1	Z
23,1 - 23,4	ZS
23,8 - 24,1	ZS
24,2 - 24,8	S
29,7 - 30,1	M

waarin de gebruikte letters de volgende betekenis hebben:
ZS = zeer sterk; S = sterk; M = matig; Z = zwak;
θ = de hoek volgens Bragg

c) na omzetting van het silicaat in de H-vorm en na evacuatie bij 2 x 10^{-9} bar en 400°C gedurende 16 uren

en gemeten bij een koolwaterstofdruk van 8×10^{-2} bar en 100°C bedraagt de adsorptie van n-hexaan ten minste 0,8 mmol/g, de adsorptie van 2,2-dimethylbutaan ten minste 0,5 mmol/g en de verhouding

$$\frac{\text{adsorptie n-hexaan}}{\text{adsorptie 2,2-dimethylbutaan}}$$ ten minste 1,5

d) de samenstelling uitgedrukt in molen van de oxyden is de volgende

$y.(1,0 \pm 0,3)\ M_{n/2}O.y.Al_2O_3.SiO_2$

n is de valentie van M en $0,0075 \geq y \geq 0,0030$, en

e) een gemiddelde kristallietgrootte (d) $\leq$ 500 nm.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als voeding een C_3 of C_4 mono-olefine wordt toegepast of een koolwaterstofmengsel dat in hoofdzaak uit één of meer van deze mono-olefinen bestaat.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat als voeding een in hoofdzaak uit C_3 en/of C_4 mono-olefinen bestaand koolwaterstofmengsel wordt toegepast, dat is verkregen als bijprodukt bij het katalytisch- of thermisch kraken van koolwaterstoffen, in het bijzonder bij het thermisch kraken van koolwaterstoffen ter bereiding van ethyleen.

4. Werkwijze volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 350 tot 550°C, een druk van 3 tot 20 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 1 tot 20 $g.g^{-1}.uur^{-1}$.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 400 tot 500°C, een druk van 5 tot 15 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 2 tot 10 $g.g^{-1}.uur^{-1}$.

6. Werkwijze volgens één der conclusies 1-5, met het kenmerk dat een kristallijn silicaat wordt toegepast waarvan het alkalimetaalgehalte minder dan 0,1 gew.% bedraagt.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat een kristallijn silicaat wordt toegepast waarvan het alkalimetaalgehalte minder dan 0,01 gew.% bedraagt.

8. Werkwijze voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar de experimenten 2 en 4 uit het Voorbeeld.

9. Aromatische koolwaterstofmengsels bereid volgens een werkwijze als beschreven in één der conclusies 1-8.