



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **174621**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 07 C 6/04, 5/27

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	872190	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	26.05.87	søknadsnummer	
(24) Løpedag	26.05.87	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	30.11.87	(30) Prioritet	27.05.86, GB, 8612815
(44) Utlegningsdato	28.02.94		

(71) Patentsøker	The British Petroleum Company p.l.c., Britannic House, Moor Lane, London EC2Y 9BU, England, GB
(72) Oppfinner	Sami Ali Ibrahim Barri, South Ascot, Berkshire, England, GB Rabaab Tahir, Hounslow, Middlesex, England, GB David William Walker, Ashford, Middlesex, England, GB
(74) Fullmektig	Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for omdannelse av et C₄-C₆ n-olefin til et iso-olefin

(56) **Anførte publikasjoner** EP A1 26041, US 3926782

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte for restrukturering av et olefinisk råmateriale som er rikt på lineære olefiner, til et produktolefin med snever sammensetning som er rikere på forgrenede olefiner enn utgangsråmaterialet. Slik restrukturering oppnås ved å bringe råmaterialet i kontakt med et umodifisert eller delvis modifisert tektometallsilikat av Theta-1-typen ved relativt lave temperaturer. Produktolefinene er verdifulle som petrokjemisk råmateriale for fremstilling av polyolefiner, alkoholer, etere og andre oksygenater, overflateaktive midler, alkylaromater og oligomerer som er nyttige som bensin-innblandingskomponenter.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for restrukturering av olefiner, spesielt lineære olefiner, i nærvær av tektometallsilikater av typen Theta-1 (den såkalte "TON"). Oppfinnelsen angår mer spesielt en fremgangsmåte for omdannelse av et C_4 - C_6 n-olefin til et iso-olefin.

Zeolitter er velkjente naturlige og syntetiske forbindelser. Mange av dem har blitt vist å ha katalytiske egenskaper for forskjellige typer av hydrokarbonomdannelse og beslektede reaksjoner. Zeolitter kan defineres som ordnede, porøse, krystallinske aluminiumsilikater som har en gitterverkstruktur bestående av et stivt, regelmessig, tredimensjonalt nettverk av SiO_4 - og AlO_4 -tetraedere, hvor nevnte tetraedere er tverrbundet ved deling av oksygenatomene og er tilstrekkelig åpne til å romme i det minste vannmolekyler. Slike strukturer inneholder generelt en regelmessig rekke små hulrom som er forbundet med hverandre gjennom kanaler eller porer. Dimensjonene på hulrommene og kanalene kan variere fra de for vann til de for temmelig store molekyler. For en gitt gitterverkstruktur er dimensjonene på hulrommene og kanalene begrenset til et lite antall verdier som kan variere fra struktur til struktur. Disse strukturene er således i stand til å sorbere molekyler av visse dimensjoner, mens de av dimensjoner som er større enn en kritisk verdi som varierer med strukturtype avvises. Dette har ledet til at zeolitter benyttes som molekylsikter. Zeolitter tilhører en klasse av materialer som kan betegnes tektoaluminiumsilikater som omfatter (i tillegg til zeolitter) feltspatmaterialer og feltspatoider. Oksygenatomer som danner tetraedrene er delte, og således er forholdet for totale aluminium- og silisiumatomer til oksygenatomer 1:2.

Zeolitter er best kjennetegnet ifølge gitterverkstrukturtype, ut fra gitterverkets topologi, uansett sammensetning, fordeling av forskjellige tetraederatomer, celledimensjoner og symmetri. En kode bestående av tre store bokstaver har blitt adoptert for hver kjent strukturtype ifølge IUPAC

vedrørende zeolitt-nomenklatur ("Chemical Nomenclature, and Formulation of compositions, of Synthetic and Natural Zeolites", IUPAC gul brosjyre, 1978) og en samling av 38 kjente zeolitt-strukturtyper har blitt publisert av The Structure Commission of the International Zeolite Association ("Atlas of Zeolite Structure Types", av Meier, W.M. og Olsen, D.H. (1978), distribuert av Polycrystal Book Service, Pittsburgh, Pa, USA). I tillegg til gruppene som er klassifisert etter kjent strukturtype, er det en ytterligere gruppe av krystallinske zeolittmaterialer hvis røntgen-diffraksjonsmønstre, sorpsjons-, ione-utvekslings- og beslektede egenskaper indikerer at de ikke har kjente strukturtyper, men viser seg å ha nye strukturtyper. Disse nye klasser av zeolitter har unidimensjonelle, ikke-kryssende kanaler med ti-leddede ringåpninger med en diameter opptil 6 Å og er klassifisert som "TON-typen" under kodingen med tre bokstaver for strukturtype. Theta-1 er et eksempel på et slikt nytt, porøst, krystallinsk aluminiumsilikat og er beskrevet i publisert europeisk patentsøknad 0057049.

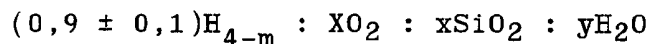
Det er flere tidligere publikasjoner som viser at C₂-C₁₀ olefiniske råmaterialer kan restruktureres over en spesiell zeolitt for dannelselse primært av C₄-C₇-olefiner. En slik publikasjon er EP-A-0026041 som beskriver bruken av en zeolitt av MFI (ZSM-5)-typen for dette formål. Ved anvendelse av zeolitter av MFI-typen er imidlertid selektiviteten mot de restrukturerte olefinene relativt lav på grunn av dannelsen av uønsket høye mengder alkan-biprodukter i slike reaksjoner.

Zeolitter av Theta-1- og ZSM-23-typen er forventet å ha lignende katalytiske egenskaper som aluminiumsilikater av MFI-typen på grunn av meget like fysikalsk-kjemiske egenskaper. Aluminiumsilikater av MFI-, Theta-1- og ZSM-23-typen kan fremstilles med meget like SiO₂/Al₂O₃-forhold og med nesten identiske formselektive sorpsjonsegenskaper. F.eks. sorberer og desorberer de begge xylener. De kan fremstilles fra meget like utgangsgeler (inkludert den samme type templat

slik som et alkanolamin) utsatt for identiske behandlingsparametre, se f.eks. EP patent 0057049. Det kunne således med rimelighet forventes at underkastelse av en blanding av olefiner over en umodifisert hydrogenform av aluminiumsilikat av Theta-1- eller ZSM-23-typen for en restruktureringsreaksjon skulle lede til et produkt med en relativt høy andel av alkaner i tillegg til de restrukturerte olefiner dersom den eksponeres for betingelser under hvilke en umodifisert hydrogenform av aluminiumsilikatet av MFI-typen leder til dannelse av en lignende produktblanding.

Det er overraskende funnet at dersom det anvendes en katalysator inneholdende en umodifisert hydrogenform for aluminiumsilikat av Theta-1- eller ZSM-23-typen for restrukturering av ett eller flere olefiner, så er prosessen meget selektiv idet produktblandingen har en høy andel av restrukturerte olefiner og en relativt liten andel av alkaner.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for omdannelse av et C₄-C₆ n-olefin til et iso-olefin omfattende anbringelse av et C₄-C₆ n-olefin i fluidfasen i kontakt med et tektometallsilikat i sin umodifiserte eller delvis modifiserte H-form, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at omdannelsen utføres ved en temperatur i området 200-550°C og ved en WHSV i området 1-30, og at det anvendes et tektometallsilikat som i sin kalsinerte, organisk-frie hydrogenform har følgende sammensetning uttrykt i molforhold for oksydene:



hvor H er et proton, X er ett eller flere av metallene valgt fra Al, Ga, Zn, Fe, Cr og B, m er valensen til metallet X i metalloksydet XO₂, x er minst 10, y/x er fra 0 til 5, og tektometallsilikatet har i sin umodifiserte eller delvis modifiserte H-form et røntgen-diffraksjonsmønster vesentlig

som angitt i nedenstående tabell A (Theta-1) eller tabell B (ZSM-23):

TABELL A

2-theta (grader)	d-avstand (Ångstrøm)	Relativ intensitet $100 \times I/I_0$
8,06 ± 0,2	11,25 - 10,70	50 til 100
10,06 ± 0,2	9,01 - 8,63	5 til 30
12,69 ± 0,2	7,09 - 6,87	10 til 30
16,28 ± 0,2	5,51 - 5,38	5 til 15
19,40 ± 0,2	4,62 - 4,53	5 til 15
20,26 ± 0,2	4,43 - 4,34	50 til 100
24,11 ± 0,2	3,72 - 3,66	50 til 100
24,52 ± 0,2	3,66 - 3,60	30 til 90
25,65 ± 0,2	3,50 - 3,45	15 til 45

avsøkt opp til 2 theta = 32

TABELL B

2-theta (grader)	d-avstand (Ångstrøm)	Relativ intensitet $100 \times I/I_0$
7,94 ± 0,2	11,41 - 10,85	50 til 100
8,24 ± 0,2	10,99 - 10,47	50 til 100
8,95 ± 0,2	10,10 - 9,66	20 til 50
11,44 ± 0,2	7,86 - 7,59	20 til 50
14,68 ± 0,2	6,11 - 5,95	5 til 10
15,90 ± 0,2	5,64 - 5,50	5 til 10
16,41 ± 0,2	5,75 - 5,39	5 til 10
18,28 ± 0,2	4,90 - 4,80	5 til 20
19,78 ± 0,2	4,53 - 4,44	50 til 100
20,16 ± 0,2	4,44 - 4,36	10 til 30
21,04 ± 0,2	4,26 - 4,18	50 til 100
22,98 ± 0,2	3,90 - 3,83	70 til 100
24,17 ± 0,2	3,71 - 3,65	50 til 100
24,82 ± 0,2	3,61 - 3,56	20 til 70
25,32 ± 0,2	3,54 - 3,49	20 til 60
26,15 ± 0,2	3,43 - 3,38	20 til 60

avsøkt opp til 2 theta = 32

idet katalysatorsammensetningen eventuelt utsettes for en termokjemisk aktiveringsbehandling, som omfatter oppvarming i vanddamp eller i en atmosfære som er inert under reaksjonsbetingelsene, enten i et oksydativt miljø eller i et reduktivt miljø før kontakt med det olefiniske råmaterialet, og idet det olefiniske råmaterialet eventuelt blandes med nitrogen før det underkastes restruktureringsreaksjonen.

I begge tabeller A og B har topper med en relativ intensitet $100 \times I/I_0$ under 5 og/eller en 2 theta-verdi større enn 27, blitt sløyfet.

Med betegnelsen "tektometallsilikat i sin umodifiserte eller delvis modifiserte H-form" menes i foreliggende sammenheng at det syntetiserte tektometallsilikatet ved bruk av en organisk nitrogenholdig base som templat har blitt kalsinert ved en temperatur på minst 100°C før bruk. De syntetiserte tektometallsilikatene fremstilt ved bruk av organiske baser inneholder organiske stoffer og må derfor kalsineres i luft for å fjerne de organiske materialene. Kalsineringen utføres hensiktsmessig ved en temperatur på 200-600°C, fortrinnsvis 300-550°C. Kalsinering i dette temperaturområdet kan utføres på den som-syntetiserte zeolitten og/eller på dens alkali-metallfrie form. Temperaturen for og varigheten av kalsineringen vil avhenge av om en delvis modifisert eller en umodifisert H-form for zeolitten er ønsket.

F.eks. skulle kalsinering ved 300-400°C i en varighet av 16 timer resultere i en delvis modifisert H-form av zeolitten uansett den benyttede templat. Dersom kalsineringen imidlertid utføres ved 500-600°C i en varighet av 16 timer, skulle det resulterende produktet anses som zeolittens umodifiserte H-form. Når den syntetiserte katalysatoren fremstilles ved bruk av ammoniakk som templat, kan det være at det ikke er nødvendig å kalsinere produktet før bruk. Den syntetiserte formen fremstilt ved bruk av ammoniakk som templat kan imidlertid også modifiseres enten som sådan, eller etter

omdannelse derav til H-formen ved omrøring av tektometallsilikatet i en organisk forbindelse slik som dietanolamin eller i en vandig oppløsning av en organisk forbindelse, f.eks. et alkanolamin ved en temperatur f.eks. på 80-120°C. Deretter kan tektometallsilikatet tørkes og kalsineres ved en temperatur på 200-600°C, fortrinnsvis 300-550°C som nevnt ovenfor. Dette er en annen metode for fremstilling av delvis modifiserte tektometallsilikater for bruk i foreliggende oppfinnelse.

H₂O-innholdet "y" i tektometallsilikatet er hydratvannet og vil avhenge, innen de ovenfor angitte forhold, av de betingelser under hvilke det tørkes, kalsineres, underkastes ytterligere vandige behandlinger eller kombinasjoner derav etter syntese. H₂O-innholdet "y" innbefatter ikke vann som spekulativt kan være tilstede når kationen er hydrogen.

Kationen i tektometallsilikatet er vesentlig H skjønt meget små mengder av andre kationer slik som ammonium, alkali-metallkationer, jordalkalimetallkationer, organiske nitrogenholdige kationer, aluminiumkation og blandinger derav som ikke har blitt fullstendig fjernet, også kan være tilstede.

Kationene som er tilstede i tektometallsilikatet kan erstattes ved bruk av konvensjonelle ioneutvekslingsteknikker enten fullstendig eller delvis med andre kationer, f.eks. hydrogenioner eller metallkationer.

Det tektometallsilikatet som her benyttes kan fremstilles i sin umodifiserte eller delvis modifiserte hydrogenform ved hjelp av kjente metoder slik som utveksling med hydrogenioner eller med ammoniumioner fulgt av en eller flere kalsineringer eller en kombinasjon av de to fulgt av ett eller flere kalsineringstrinn, dersom tektometallsilikatet fremdeles inneholdt ammoniumioner.

Metallet X i metalloksydet XO_2 er fortrinnsvis Al, Ga, Zn, Fe, B eller Cr. I tektometallsilikatet er molarforholdet for silisiumdioksyd til metall X fortrinnsvis fra 10:1 til 200:1.

Når tektometallsilikatene ifølge foreliggende oppfinnelse er Theta-1, har de i sin organisk-frie hydrogenform et røntgen-diffraksjonsmønster som vist i nedenstående tabell A. De spesifikke verdiene i tabellen ble bestemt ved bruk av kobber-K- α -bestråling og en trinnavsøkning med datamaskin.

Topp høydene, I, og deres stilling som en funksjon av 2-theta, hvor theta er Bragg-vinkelen, ble avlest fra spektrometer-utgangen. Fra denne utgang ble de relative intensitetene $100 \times I/I_0$, hvor I_0 er intensiteten til den sterkeste toppen, og d er den interplanare avstand i Å, tilsvarende de registrerte toppene beregnet.

Det vil forstås av fagmannen på området at røntgen-diffraksjonsmønsteret til tektometallsilikater kan variere i verdiene for I/I_0 og d-avstanden avhengig f.eks. av om prøven som undersøkes er kalsinert eller ukalsinert, avkalsineringstemperaturen, av typen av kation som er tilstede i tektometallsilikatet, molforholdet for silisiumdioksyd til metalloksyd, og partikkelstørrelsen til tektometallsilikatet.

Tektometallsilikatet fremstilles hensiktsmessig ved blanding av en kilde for silisiumdioksyd, en kilde for aluminiumoksyd, en kilde for alkalimetall(er), vann og en organisk eller uorganisk nitrogenholdig base, inntil en homogen gel er dannet og krystallisasjon av gelen ved en temperatur over 70°C.

Tektometallsilikatene benyttet i foreliggende oppfinnelse kan bindes i et hensiktsmessig bindingsmateriale ved bruk av fremgangsmåter og bindingsmaterialer som er velkjent på området. Eksempler på bindemiddel som på egnet måte kan benyttes er silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og leirer slik

som kaolin og metakaolin. Katalysatorsammensetningen kan underkastes ytterligere aktiveringsbehandlinger, f.eks. termokjemisk, som er oppvarming f.eks. i damp eller i en inert gass f.eks. nitrogen i et oksydativt miljø slik som tørr luft eller molekylært oksygen, eller i en reduktivt miljø slik som tørr hydrogen, før kontakt med det olefiniske råmaterialet. Slike ytterligere behandlinger kan utføres i løpet av ett eller flere av katalysator-fremstillings-trinnene.

Det er foretrukket å utføre aktiveringsbehandlingen i luft eller nitrogen. Behandlingstemperaturen er f.eks. hensiktsmessig 300-600°C, fortrinnsvis 350-550°C. Behandlingstrykket kan variere fra 100 til 5000 KPa, men er fortrinnsvis fra 100 til 2000 KPa. Behandlingen kan utføres over et tidsrom fra 5 minutter til 200 timer, fortrinnsvis 1-20 timer.

Det vil forstås av fagmannen på området at de betingelsene som er spesifisert for hvilke som helst av de ovenfor omtalte behandlinger vil være uavhengige. Økning av strenghetsgraden for en eller flere av parametrene kan tillate en reduksjon i strengheten av den andre relevante behandling.

Den benyttede betegnelse "restrukturering" eller "restrukturert" skal innbefatte isomerisering og/eller omleiring av et olefinisk råmateriale som f.eks. C₄-C₆ n-olefiner som er rik på lineære olefiner, til et olefinisk produkt som har en høyere andel av forgrenede olefiner enn det olefiniske utgangsmaterialet, dvs omdannelse av n-olefiner omdannet til iso-olefiner.

Det olefiniske råmaterialet som kan restruktureres til olefiniske forbindelser med forgrenet kjede med kontakt med de her definerte tektometallsilikatene, er som nevnt C₄-C₆ lineære olefiner. Den olefiniske tilførsel blir fortrinnsvis fortynnet med en gass som er inert underreaksjons-betingelsene slik som f.eks. nitrogen eller C₁-C₁₀ alkaner.

Det er et trekk ved foreliggende oppfinnelse at når et olefinisk råmateriale, slik som f.eks. n-butener, blandet med et inert fortynningsmiddel underkastes en restruktureringsreaksjon slik som i foreliggende oppfinnelse, så blir andelen av de restrukturerte olefinene i produktblandingen ytterligere forbedret.

Restruktureringsreaksjonen blir hensiktsmessig utført ved 200-550°C, fortrinnsvis 200-500°C, idet den nøyaktige temperaturen i dette området avhenger av andre variable slik som type av olefinisk råmateriale og de andre reaksjonsbetingelsene. Det er foretrukket at temperaturen til katalysatoren heves til reaksjonstemperaturen i nærvær av det olefiniske råmaterialet avhengig av om det inneholder fortynningsmiddel.

Restruktureringsreaksjonen utføres hensiktsmessig ved et trykk på 100-1000 KPa, fortrinnsvis 100-300 KPa.

Når et olefinisk råmateriale er blandet med et inert fortynningsmiddel, så er fortynningsmidlet hensiktsmessig tilstede i en mengde på minst 50% v/v, fortrinnsvis 60-90% v/v av den totale blandede tilførsel.

Vektromhastigheten for det olefiniske råmaterialet over tektometallsilikatet er i området 1-30 WHSV, fortrinnsvis 2-30 WHSV.

Produktene fra restruktureringsreaksjonen er hovedsakelig olefiniske hydrokarboner som er rike på forgrenede olefiner, f.eks. iso-butener og iso-pentener. Restruktureringsreaksjonen er effektiv og selektiv idet biprodukter slik som metan og alkaner bare dannes i meget små mengder.

Produktene fra reaksjonen kan separeres i overensstemmelse med deres egenskaper, f.eks. smeltepunkt, kokepunkt, polaritet, osv., eller i overensstemmelse med deres molekyl-

dimensjoner. Metoder slik som molekylsikting, destillasjon, selektiv adsorpsjon kan benyttes for å oppnå separering.

Produktet som er rikt på forgrenede olefiner er verdifulle som et petrokjemisk råmateriale for fremstilling av polyolefiner, alkoholer, etere og andre oksygenater, overflateaktive midler og alkylaromater, og som et råmateriale for fremstilling av olefinoligomerer som er nyttige som bensin-innblandingskomponenter.

Foreliggende oppfinnelse illustreres ytterligere under henvisning til følgende eksempler.

EKSEMPLER - Anvendelse av TON- og ZSM-23-zeolitter

A. Katalysatorfremstilling

(1) Theta-1 (TON)

Fire prøver av Theta-1 ble benyttet for de katalytiske testene med prøvekoder TON-A, TON-B, TON-C og TON-D, respektivt. Zeolittene ble fremstilt som følger.

Prøve TON-A

Natriumaluminat (41% vekt/vekt Al_2O_3 , 29,6% vekt/vekt Na_2O , 29,4% vekt/vekt H_2O) (19,5 g) og natriumhydroksyd (10,1 g) ble oppløst i destillert vann (156 g). Til denne oppløsningen ble det tilsatt ammoniakkoppløsning (SG 0,91) (910 g). Kolloidalt silisiumdioksyd (780 g) (DuPont Ludox AS40 40% vekt/vekt SiO_2) ble tilsatt til denne oppløsningen under omrøring inntil en homogen gel ble oppnådd. Gelen ble anbragt i en vuggbar autoklav og oppvarmet ved 175°C i ca. 20 timer. Autoklaven fikk avkjøles, den resulterende oppslemming ble filtrert og det faste stoffet vasket grundig med destillert vann og deretter ved 120°C . Produktet ble analysert ved røntgendiffraksjon og funnet å være Theta-1 med spor av kristobalitt. Si:Al-atomforholdet i produktet bestemt ved røntgen-fluorescensspektroskopi var 30:1.

Prøve TON-B

Zeolitten ble fremstilt på samme måte som for TON-A ovenfor med unntagelse for at reagensvektene var som følger:

Natriumaluminat	23,1 g
Natriumhydroksyd	5,7 g
Vann	150 g
Ludox AS40	750 g
Ammoniakkoppløsning (SG 0,91)	870 g

Produktet ble filtrert, vasket og tørket på samme måte som for prøve TON-A. Produktet ble analysert ved røntgen-diffraksjon og funnet å være Theta-1 med spor av kristobalitt. Si:Al-atomforholdet for produktet ble bestemt ved røntgen-fluorescensspektroskopi til 26:1.

Prøve TON-C

Natriumaluminat (41% vekt/vekt Al_2O_3 , 29,6% vekt/vekt Na_2O , 29,4% vekt/vekt H_2O) (14,0 g) og natriumhydroksyd (6,69 g) ble oppløst i destillert vann (140 g). Dietanolamin (DEA, 180 g) ble tilsatt og blandingen grundig omrørt. Destillert vann (354 g) ble tilsatt under omrøring, fulgt av tilsetning av kolloidalt silisiumdioksyd (497 g) (DuPont Ludox AS40 40% vekt/vekt SiO_2) til blandingen som deretter ble godt omrørt for oppnåelse av en homogen gel. Gelen ble oppdelt i like deler og anbragt i flasker av rustfritt stål (hver med kapasitet på ca. 200 ml). Disse ble rotert i 28 timer ved 175°C hvorefter produktet ble filtrert, vasket godt med destillert vann og tørket i en ovn ved 100°C .

Produktene ble analysert ved røntgendiffraksjon og ble funnet å være Theta-1 med en spormengde av amorft materiale. Si:Al-atomforholdet for produktet ble bestemt ved røntgen-fluorescens til 37:1.

Produktet ble deretter tilbakeløpskokt med vandig ammonium-nitratoppløsning (10 g/200 ml) (1M, 2 x 1 time), filtrert i varm tilstand, vasket godt med destillert vann og tørket i en

ovn ved 100°C. Før testing ble det oppnådde produkt kalsinert ved 325°C eller 500°C i luft som angitt i tabell 7. 5 ml (2,0 g) av katalysatoren ble presset ved en belastning på 7 tonn, pelletisert til å passere 8 mesh, men ikke 16 mesh (BSS), pakket i en silisiumdioksydreaktor og aktivert natten over i luft ved 350°C in situ. Systemet ble gjennomspylt med nitrogen og temperaturen ble øket til 400°C under nitrogen.

Prøve TON-D

Natriumaluminat (15,0 g) og natriumhydroksyd (7,80 g) ble oppløst i destillert vann (120 g). Vandig ammoniakoppløsning (700 g) (SG 0,91) ble tilsatt og grundig blanding ble foretatt. Kolloidalt silisiumdioksyd (600 g) ble deretter tilsatt langsomt under omrøring for oppnåelse av en homogen gel. Gelen ble anbragt i en vuggbar autoklav og oppvarmet ved 175°C i 20-25 timer. Autoklaven fikk avkjøles og produktet ble filtrert, vasket godt med destillert vann og tørket i en ovn ved 100°C. Røntgendiffraksjonsanalyse viste en god prøve inneholdende mer enn 90% av Theta-1 i produktet.

Produktet ble tilbaketilbakekokt med ammoniumnitratoppløsning (10 g/200 ml) (1M, 2 x 1 time) og kalsinert i luft ved 500°C natten over. H-formen for det således dannede TON-D-produkt ble tilbaketilbakekokt med en 1:1, beregnet på volum, blanding av dietanolamin og vann (1,5 timer tilbaketilbakekokking). Vektforholdet for TON-D til DEA/H₂O-blanding var 1:10. Etter tilbaketilbakekokkingen ble det faste stoffet filtrert i varm tilstand, vasket godt med destillert vann og tørket i en ovn ved 100°C.

5 ml (2,0 g) av katalysatoren ble presset ved en belastning på 7 tonn, pelletisert til å passere 8 mesh, men ikke 16 mesh (BSS), pakket i en silisiumdioksydreaktor og kalsinert natten over i luft. Zeolitten ble kalsinert ved temperaturer på 360°C eller 380°C som vist i tabell 7. Systemet ble gjennomspylt med nitrogen og temperaturen ble øket til 400°C i nitrogen.

(2) ZSM-23

Natriumaluminat (41% vekt/vekt Al_2O_3 , 29,6% vekt/vekt Na_2O , 29,4% vekt/vekt H_2O) (3,0 g) og natriumhydroksyd (1,5 g) ble oppløst i destillert vann (150 g). Til denne oppløsning ble det tilsatt diisopropanolamin (60 g) og blandingen grundig blandet. Kolloidalt silisiumdioksyd (150 g) (DuPont Ludox AS40 40% vekt/vekt SiO_2) ble tilsatt til blandingen og deretter godt omrørt for oppnåelse av en homogen gel. Gelen ble delt i tre like porsjoner og anbragt i tre rustfrie stålbomber (hver med kapasitet på ca. 200 cm³). Bombene ble forseglet og oppvarmet ved 180°C. En bombe ad gangen ble utsatt etter 16, 24 og 40 timers oppvarming, respektivt. De første to bombene ga produkter som var amorfe. Bomben som ble fjernet etter 40 timers oppvarming ga et produkt som ved filtrering, vasking og tørking var vesentlig ZSM-23 som bestemt ved røntgendiffraksjon.

(3) MFI (ZSM-5)

To prøver av MFI med prøvekode MFI-A og MFI-B, respektivt, ble benyttet for katalysatortestene. Zeolittene ble fremstilt som følger.

MFI-A

Natriumaluminat (115 g) (41% vekt/vekt Al_2O_3 , 29,6% vekt/vekt Na_2O , 29,4% vekt/vekt H_2O) og natriumhydroksyd (34,1 g) ble oppløst i destillert vann (1520 g). Denne oppløsning vil bli betegnet oppløsning X. Ammoniakkoppløsning (SG 0,91, 164 g) ble tilsatt til kolloidalt silisiumdioksyd (1765 g) (Ludox AS40). Denne oppløsningen vil bli betegnet oppløsning Y. Oppløsning Y ble langsomt tilsatt til oppløsning X med konstant omrøring inntil en homogen gel ble oppnådd. Gelen ble deretter overført til en 4,55 liter Parr-autoklav og oppvarmet til 175°C i 72 timer. Gelen ble omrørt under oppvarmingen. Etter oppvarming fikk autoklaven og dets innhold anledning til å avkjøles før innholdet ble fjernet, filtrert, grundig vasket og tørket.

Produktet fra syntesen ble bestemt til å være vesentlig MFI (ZSM-5) ved røntgendiffraksjon. Si:Al (atomforhold) for zeolitten ble bestemt ved røntgenfluorescens til 11,5 : 1.

MFI-B

Natriumaluminat (3,72 g) (41% vekt/vekt Al_2O_3 , 29,6% vekt/vekt Na_2O , 29,4% vekt/vekt H_2O) og natriumhydroksyd (2,63 g) ble oppløst i destillert vann (50 g). Til denne oppløsningen ble det tilsatt tetrapropylammoniumhydroksydoppløsning (66,6 g) (20% vekt/vekt i vann). Til den resulterende oppløsning ble kolloidalt silisiumdioksyd (116,7 g) (Ludox AS40) tilsatt under konstant omrøring for oppnåelse av en homogen gel. Gelen ble oppdelt i to aliquoter og overført til to rustfrie stålbomber (hver med kapasitet på ca. 200 cm³). Bombene ble oppvarmet i en ovn ved 170°C i ca. 64 timer. Bombene ble rotert i ovnen under oppvarmingsperioden. Etter oppvarmingsperioden fikk bombene avkjøles og innholdet ble fjernet, filtrert, vasket grundig og tørket ved 120°C.

Produktet fra syntesen ble bestemt ved røntgendiffraksjon til å være vesentlig MFI (ZSM-5). Si:Al-atomforholdet for produktet ble bestemt ved røntgenfluorescensspektroskopi til 22:1.

Zeolittene TON-A, TON-B, ZSM-23, MFI-A og MFI-B må når de er syntetisert som beskrevet ovenfor omdannes til den umodifiserte eller delvis modifiserte H-formen før de benyttes for katalyse. Den generelle fremgangsmåte for omdannelse av zeolittene til den umodifiserte H-formen er velkjent og ble utført på følgende måte for zeolittprøvene hvis fremstilling har blitt beskrevet ovenfor.

1) De syntetiserte zeolittene ZSM-23 og MFI-B ble kalsinert i luft som beskrevet nedenfor for å fjerne organiske templatere benyttet under zeolittsyntesen fra zeolittporene.

For den beskrevne Theta-1-syntesen (dvs. TON-A og TON-B) og for MFI-syntesen (MFI-A) var intet kalsineringstrinn nødven-

dig fordi ingen organiske templatere ble benyttet. For zeolitt ZSM-23, som ble fremstilt i nærvær av diisopropanolamin, ble den som-syntetiserte zeolitten kalsinert på følgende måte.

En prøve av zeolitten ble anbragt i en rørformet reaktor og oppvarmet ved 2°C/min til 200°C og holdt ved 200°C i 1 time. Temperaturen ble deretter hevet ved 2°C/min til 600°C og holdt ved denne temperaturen i 48 timer. Zeolitten fikk nedkjøles på naturlig måte til romtemperatur.

For zeolitt MFI-B, som ble syntetisert i nærvær av tetrapropylammoniumhydroksyd, ble følgende kalsinering utført. Et grunt silisiumdioksydbrett ble fylt med en prøve av zeolitten til en dypde på ikke over 3 mm. Brettet ble anbragt i en elektrisk oppvarmet muffelovn og kalsinert ved 550°C i 15 timer i en strøm av luft. Etter oppvarmingsbehandlingen fikk zeolitten nedkjøles på naturlig måte til romtemperatur.

2) De som-syntetiserte zeolittene (for TON-A, TON-B og MFI-A) og de kalsinerte zeolittene (for ZSM-23 og MFI-B) ble omdannet til deres respektive ammoniumutvekslede former ved følgende metode. Zeolittene ble hver oppvarmet under tilbake-løp i en vandig oppløsning av en molar ammoniumsalt (f.eks. enten ammoniumklorid eller ammoniumnitrat) i 1 time. Ca. 10 cm³ oppløsning av ammoniumsaltet ble benyttet pr. g av zeolitt. Etter denne behandling ble zeolittoppslemmingen filtrert, og zeolitten vasket grundig med destillert vann. Zeolitten ble behandlet på ny med frisk ammoniumionoppløsning på samme måte som den første. Zeolittoppslemmingen ble etter den andre behandlingen igjen filtrert, vasket og zeolitten tørket ved ca. 120°C i en ovn.

3) Ammoniumformen for zeolittpulvrene ble granulert til en meshstørrelse på 8-16 BSS ved hjelp av følgende teknikk. Hver zeolitt ble pelletisert i en dyse (indre diameter 20 mm) i en presse med et påført trykk på typisk 1-5 tonn. Pelletene ble

deretter knust og siktet til å passere 8, men ikke 16 mesh BSS.

Prøvene av de siktede, granulerte zeolittene ble deretter testet med henblikk på olefin-restrukturerings på den nedenfor beskrevne måte. Vekten av zeolitten benyttet for katalysatortestene varierte fra 0,5 g til 2,0 g. Den benyttede vekt for en spesifikk test er angitt i nedenstående eksempeltabeller:

B. Katalysatortesting

Alle katalysatorer ble testet i en rørformet silisiumdioksyd-reaktor (indre diameter ca. 10 mm) som ble oppvarmet elektrisk. Den benyttede tilførsel var 1-buten (99,9% vekt/vekt renhet) ved atmosfæretrykk. Nitrogen, når dette ble benyttet som et fortynningsmiddel, og luft for kalsineringsbehandlinger hadde begge en renhet som var over 99% vekt/vekt. Alle gasser ble tørket før de ble tilført til reaktoren ved føring av gassene gjennom feller inneholdende kalsiumklorid og fosforpentoksyd.

Veide prøver av de granulerte formene av deammonium-utvekslede zeolittene fremstilt som beskrevet ovenfor, ble anbragt i reaktoren før testing. Katalysatorene ble deretter omdannet til de aktive hydrogenformene ved dekomponering av ammoniumformen ved oppvarming til en forhøyet temperatur (typisk 400-600°C) i en strøm av enten luft eller nitrogen. Den eksakte aktiveringsmetoden for hver testet zeolitt er angitt i eksempeltabellene nedenfor.

Reaksjoner ble utført for hver katalysator over et område av temperaturer. Den generelle metode for testing av en katalysator ved en gitt temperatur var som følger:

Etter at zeolitten hadde blitt omdannet til hydrogenformen som beskrevet ovenfor, fikk zeolitten avkjøles til den første reaksjonstemperaturen i en strøm av nitrogen. 1-buten-tilførselen ble deretter innført i nitrogenet ved den ønskede

konsentrasjon for en fortynnet tilførselstest. Alternativt, for rene tilførsler, ble nitrogenstrømmen stoppet når 1-buten-tilførselen ble innført i reaktoren.

1-buten-strømmen ble opprettholdt i en bestemt tidsperiode (typisk 30-60 minutter) over zeolitten. Størstedelen av reaksjonsproduktene med karbontall større eller lik 5 ble oppsamlet i en kjølefelle ved reaktorutgangen. Størstedelen av hydrokarbonene med et karbontall mindre enn 5 forble i gassfasen. Gassfase-hydrokarbonene ble analysert ved hjelp av konvensjonelle gasskromatografiske teknikker. Eventuelle væskeprodukter fremstilt i løpet av et forsøk ble oppsamlet i fellen og veiet etter forsøket.

For å teste zeolitten ved en annen reaksjonstemperatur, ble zeolitten oppvarmet til den ønskede temperatur i en strøm av nitrogen. Når den ønskede temperaturen ble nådd, ble reaksjonsforsøket utført under anvendelse av den nødvendige 1-buten-tilførsel på nøyaktig samme måte som beskrevet ovenfor.

En zeolitt kunne om ønsket kalsineres i luft etter en serie forsøk for å fjerne karbonholdige rester på zeolitten. Betingelsene for regenereringen er angitt i eksempeltabellene nedenfor der dette passer.

Ytelseevnen for hver zeolitt for hver reaksjon ble bestemt ved beregning av tilførselsomdannelser og selektiviteter for dannelsen av spesifikke produkter. Betegnelsene benyttet i eksempeltabellene er definert nedenfor.

$$\text{1-buten-omdannelse (mol-\%)} = \frac{\text{mol 1-buten tilført} - \text{mol 1-buten gjenvunnet}}{\text{mol 1-buten tilført}} \times 100$$

Selektivitet for
dannelsen av pro-
dukt X basert på = $\frac{\text{mol av produkt X gjenvunnet}}{\text{mol 1-buten tilført} - \text{mol 1-buten gjenvunnet}} \times 100$
1-buten tilført
(mol-%)

n-buten- = $\frac{\text{mol n-buten tilført} - \text{mol n-buten gjenvunnet}}{\text{mol n-buten tilført}} \times 100$
omdannelse
(mol-%)

Selektivitet for
dannelsen av pro-
dukt X basert på = $\frac{\text{mol av produkt X gjenvunnet}}{\text{mol n-buten tilført} - \text{mol n-buten gjenvunnet}} \times 100$
n-butener tilført
(mol-%)

Romhastighet = $\frac{\text{vekt av alken (g) tilført i løpet av 1 time}}{\text{vekt av katalysator (g)}}$
(WHSV)

I noen av eksempeltabellene er resultatene angitt både som 1-buten-omdannelser og n-buten-omdannelser. Dette er fordi 2-butener fremstilt fra reaksjonen med 1-buten kan resirkuleres og kan anses som ureagert n-buten-tilførsel.

I tabellene er produktene referert til som følger:

C₁₋₃ = metan, etan, propan

C₂ = etylen

C₃ = propylen

2C₄ = trans-2-buten + cis-2-buten

iC₄ = isobuten

C₄ = isobutan + butan

C₅₊ = hydrokarboner med karbontall større enn eller lik 5

C₁₋₄ = metan, etan, etylen, propan, propylen, butan, isobutan
(med mindre annet er angitt).

C. Eksempler på katalysatortester

Eksempler på de testede katalysatorene ved bruk av MFI-zeolitter og Theta-1 (TON) er angitt i tabeller 1-7 (inklu-

sive) nedenfor. For hver testet katalysator er detaljer angående reaksjonsbetingelsene og katalysator-forbehandlingene også angitt.

Olefin-restruktureringsytelsesevnene for MFI og TON, som har meget like Si:Al-forhold, ved bruk av en fortynnet 1-buten-tilførsel er angitt i nedenstående tabell 1. Det vil fremgå at TON er mer enn tre ganger så selektiv for isobutendannelse basert på 1-buten-tilførsel som MFI (tabell 1a) ved 377-379°C. TON er også mindre selektiv for den mindre ønskede lavere hydrokarbondannelse (dvs. med karbontall mindre enn eller lik 3). Resultatene er også sammenlignet med hensyn til n-butentilførsel i tabell 1(b). Det fremgår også at C₅-hydrokarbonene fremstilt over TON er hovedsakelig alkener (tabell 1 (c)). Disse alkenene er kjent for å være rike på isoalkener som er verdifulle produkter. For reaksjoner over MFI inneholdt C₅-hydrokarbonene betydelige mengder av alkaner som er mindre verdifulle produkter.

Ytelsesevnen for MFI og TON som har forskjellige Si:Al-forhold, for olefin-restrukturering ved anvendelse av en ren 1-buten-tilførsel, er også angitt i tabell 2. Det fremgår at mens begge zeolitter gir relativt lave selektiviteter (dvs. mindre enn 10 mol-%) for isobuten-dannelse (tabell 2 (a)) ved 273-278°C, så er C₅-hydrokarbonene produsert fra TON hovedsakelig alkener, mens C₅-hydrokarbonene produsert fra MFI er hovedsakelig alkaner.

Ytelsesevnen for ZSM-23 og TON for olefin-restrukturering ved bruk av en ren 1-buten-tilførsel er sammenlignet i tabell 3. Det fremgår klart at omdannelsene og selektivitetene basert på 1-buten er like (tabell 3 (a)). Det er også klart at C₅-hydrokarbonene produsert fra reaksjoner over ZSM-23 er hovedsakelig alkener, og dette er også tilfellet for C₅-hydrokarboner produsert fra reaksjoner over TON (tabell 3 (b)).

Effekten av reaksjonstemperatur for olefin-restrukturerings under anvendelse av en fortynnet 1-buten-tilførsel for reaksjoner over TON er vist i tabell 4. I tabell 4 er også vist at TON kan kalsineres i luft (i dette tilfellet ved 550°C) for å avbrenne karbonholdige rester og derved regenerering av zeolitten uten noen skadelig effekt på ytelseevnen til katalysatoren for olefin-restrukturerings.

Effekten av romhastighet for olefin-restrukturerings på TON under anvendelse av en 1-buten-tilførsel er vist i tabell 5. Det er klart at fordelingen av ønskede reaksjonsprodukter kan reguleres ved å variere romhastigheten. Ved en lavere romhastighet ($WHSV = 1,85 \text{ time}^{-1}$) er således de hovedsakelige produktene C_{5+} -hydrokarboner som tidligere har blitt vist å være like på alkener. Ved høyere romhastigheter ($WHSV = 26,2 \text{ time}^{-1}$) er produksjonen av C_{5+} -hydrokarboner mindre, men selektiviteten for isobuten-produksjonen er høyere.

Effekten av tid i drift på olefin-restrukturerings over TON er vist i tabell 6. Det fremgår at ved en reaksjonstemperatur på 379°C ved bruk av en fortynnet 1-buten-tilførsel, så øker selektiviteten for isobuten-dannelse etter 71 timer i drift, mens selektiviteten for C_{5+} -hydrokarbondannelse avtar.

Prøve TON-C som ble fremstilt ved bruk av et dietanolamin-templat i syntesen ble også testet for olefin-restrukturerings. Resultatene fra testene ved bruk av 1-buten som tilførsel er vist i tabell 7. Det fremgår at TON-C gir høye selektiviteter for dannelsen av isobuten med en 10% 1-buten i nitrogentilførsel. For en ren 1-buten-tilførsel gir TON-C omtrent like selektiviteter for isobuten-dannelse og C_{5+} -hydrokarbon-dannelse, hvor sistnevnte er rik på alkener. Denne testen viser således at det kan være nyttig å kalsinere tektometallsilikat fremstilt ved anvendelse av et organisk templat ved en lav temperatur f.eks. 325°C.

TABELL 1Olefin-restrukturering over MFI og TON:Sammenligningsforsøk med fortynnet 1-buten-tilførselReaksjonsbetingelser (Tabell 1a, b og c)

Tilførsel: 10,8 ± 0,5% v/v 1-buten i nitrogen
 Katalysator: MFI-B Si:Al = 22:1
 TON-B Si:Al = 26:1
 Trykk: 100 KPa
 Katalysatorvekt/g: 0,5 g
 WHSV (1-buten): 7,2 ± 0,5
 Forsøks-tid (min): mellom 30 og 42
 Katalysator-forbehandling: ammoniumform av zeolitter kalsi-
 nert ved 400°C i nitrogen i ca. 14 timer.

(a) Omdannelser og selektiviteter basert på 1-buten tilført

Katalysator	Reaksjons- temp. °C	1-buten- omdannelse (mol-%)	Selektiviteter basert på 1-buten tilført (mol-%)						
			C ₁₋₃	C ₂₌	C ₃₌	C ₄	2C ₄₌	iC ₄₌	C ₅₊
MFI-B (Sammenlign.forsøk)	377	96,6	6,2	4,8	20,9	14,5	10,9	11,2	31,5
TON-B	379	90,0	0,9	0,8	10,6	3,8	33,7	35,0	15,2

(b) Omdannelser og selektiviteter basert på n-buten tilført

Katalysator	Reaksjons- temp. °C	n-buten- omdannelse (mol-%)	Selektiviteter basert på n-buten tilført (mol-%)					
			C ₁₋₃	C ₂₌	C ₃₌	C ₄	iC ₄₌	C ₅₊
MFI-B (Sammenlign.forsøk)	377	86,1	7,0	5,3	23,5	16,3	12,5	35,4
TON-B	379	59,7	1,3	1,2	15,9	5,7	52,9	22,9

(c) Sammensetning av C₅-hydrokarboner for reaksjoner i tabell 1(a,b)

Katalysator	C ₅ -hydrokarboner (vekt-%)	
	Alkaner	Alkener
MFI-B	34	66
TON-B	2	98

TABELL 2Olefin-restrukturerings over TON og MFI:Sammenligningsforsøk med ren 1-buten-tilførselReaksjonsbetingelser (tabell 2 a og b)

Tilførsel: 1-buten

Katalysator: MFI-A Si:Al = 11,5:1

TON-B Si:Al = 26:1

Trykk: 100 KPa

Forsøksstid (min): 40

WHSV: 6,6 ± 0,1

Katalysator-forbehandling: Ammoniumform av zeolitter opp-
varmet ved 400°C i nitrogen i ca. 14 timer.

(a)

Katalysator	Reaksjons- temp. °C	1-buten- omdannelse (mol-%)	Selektiviteter basert på 1-buten tilført (mol-%)			
			2C ₄ =	C ₁₋₄ ikke C ₄ =	iC ₄ =	C ₅ +
MFI-A (Sammenlign.forsøk)	273	99	3,5	7	3,5	86
TON-B	278	94,5	20	8	9	63

Sammensetning av C₅-hydrokarboner produsert for reaksjoner i tabell 2(a)

Katalysator	C ₅ -hydrokarbonsammensetning (vekt-%)	
	Alkaner	Alkener
MFI-A (Sammenlign.forsøk)	61	39
TON-B	12	88

TABELL 3

Olefin-restrukturerings over ZSM-23 og TON ved bruk av
en ren 1-buten-tilførsel

Reaksjonsbetingelser (tabell 3 a og b)

Tilførsel: 1-buten
 Zeolitt: ZSM-23 Si:Al = 41:1,
 TON-B Si:Al = 26:1
 Trykk: 100 KPa
 Katalysatorvekt/g: 1,0
 Forsøksstid/min: ZSM-23-(51), TON-(30)
 WHSV: 7,6 ± 0,1
 Zeolitt-forbehandling: Ammoniumform av zeolitt oppvarmet ved
 400°C i nitrogen i ca. 14 timer.

(a)

Katalysator	Reaksjons- temp. °C	1-buten- omdannelse (mol-%)	Selektiviteter basert på 1-buten tilført (mol-%)			
			C ₁₋₄	2C ₄ =	iC ₄ =	C ₅₊
ZSM-23	403	98,0	18,1	5,6	7,7	68,7
TON-B	387	98,4	15,0	4,3	5,1	75,6

(b) Sammensetning av C₅-hydrokarboner produsert i reaksjoner i tabell 3a

Katalysator	C ₅ -hydrokarbonsammensetning (% vekt/vekt)	
	Alkaner	Alkener
ZSM-23	8	92
Theta-1	13	87

TABELL 4

Olefin-restrukturerings på TON:

Effekt av reaksjonstemperatur og regenerering

Reaksjonsbetingelser (tabell 4)

Tilførsel: 11,5 ± 2,8% v/v 1-buten i nitrogen
 Katalysator: TON-A Si:Al = 30:1,
 Trykk: 100 KPa
 Katalysatorvekt/g: 0,5
 Forsøksstid/min: mellom 33 og 70 for hver temperatur
 WHSV: 7,6 - 9,0

Temp./°C	1-buten- omdannelse (mol-%)	Selektiviteter basert på 1-buten tilført (mol-%)			
		C ₁₋₄	2C ₄ =	iC ₄ =	C ₅₊
234	85,1	0	92,1	7,1	0,8
276	84,5	0,8	83,6	13,9	1,7
326	87,9	3,8	54,3	36,0	5,9
376	89,2	6,6	41,8	43,7	7,9
Zeolitt regenerert ved 550°C/luft/ca. 16 timer					
376	87,5	5,3	41,9	40,6	12,2
426	87,7	7,9	41,7	42,1	8,3
475	86,1	8,6	42,8	42,0	6,6

TABELL 5

Olefin-restrukturerings på TON: Effekt av romhastighetReaksjonsbetingelser (Tabell 5)

Tilførsel: 1-buten

Katalysator TON-B: Si:Al = 26:1

Trykk: 100 KPa

Katalysatorvekt: Forsøk A - 2,0 g

Forsøk B - 1,0 g

Forsøk C - 0,5 g

Forsøksstid/min: 30-41

Katalysator-forbehandling: Ammoniumform av zeolitt kalsinert
ved 400°C i nitrogen i ca. 14
timer.

Forsøk	WHSV	Temp. °C	1-buten- omdannelse (mol-%)	Selektivitet (mol-%) basert på 1-buten				
				C ₁₋₄ ikke C ₃ =	C ₃ =	2C ₄ =	iC ₄ =	C ₅₊
A	1,85	273	98,4	8,1	3,0	5,5	6,4	76,9
B	6,56	278	94,5	5,7	2,3	20,6	8,9	62,5
C	26,2	292	88,2	3,7	1,6	49,0	9,8	37,2

Reaksjonsbetingelse (Tabell 6)

Tilførsel: 12,1 ± 1,1% v/v 1-buten i nitrogen

Katalysator TON-B: Si:Al = 26:1

Trykk: 100 KPa

Katalysatorvekt/g: 0,5

Reaksjonstemperatur/°C: 339

WHSV (1-buten): 7,9 ± 0,9

Katalysator-forbehandling: Ammoniumform av zeolitt kalsinert
ved 400°C i nitrogen i ca. 14 timer.
Regenert etter tidligere reaksjoner ved
kalsinering i luft ved 550°C i ca. 14
timer.

TABELL 6

Olefin-restrukturerings på TON: Effekt av tid i drift

Tid i drift/ time	1-buten- omdannelse (mol-%)	Selektivitet (mol-%) basert på 1-buten				
		C ₁₋₄ ikke C ₄ = eller C ₃ =	C ₃ =	2C ₄ =	i-C ₄ =	C ₅ +
0,5	89,5	3,7	9,2	39,1	29,0	19,0
71	86,6	3,3	4,2	51,3	35,6	5,6

Olefin-restrukturerings over TON-C og TON-D ved bruk av 1-buten-tilførsel:Effekt av lavtemperaturkalsineringKatalysatortesting

Både TON-C og TON-D ble testet i en rørformet silisium-dioksydreaktor (indre diameter ca. 10 mm) som ble oppvarmet elektrisk. Den benyttede tilførsel var 1-buten (99,9% vekt/vekt renhet) ved atmosfæretrykk. Renheten for både nitrogen ved benyttelse som et fortynningsmiddel og luft for kalsineringsbehandlinger var større enn 99% vekt/vekt. Alle gassene ble tørket før de ble tilført til reaktoren ved føring av gassene gjennom celler inneholdende kalsiumklorid og fosforpentoksyd.

TABELL 7 - Olefinrestrukturering på TON : Effekt av modifikasjoner

Reaksjonstemperatur: 400°C

Trykk: 100 MPa

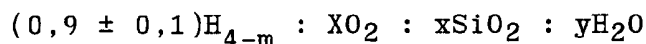
Forsøksvarighet: område fra 2 til 20 timer

Katalysator (2,0 g)	WHSV	Tid for testperiode (timer)	n-buten- omdannelse mol-%	iso-C ₄ = utbytte mol-%	Selektiviteter (basert på n-buten)		
					C ₁₋₄	C ₄ =	C ₅ ⁺
TON-C							
kalsinert ved 325°C	13,0	5	53,0	25,5	9,8	48,1	42,1
Tilførsel: 100% 1-C ₄ H ₈							
TON-C							
kalsinert ved 500°C	9,0	2	54,4	4,6	1,1	8,5	90,4
Tilførsel: 100% 1-C ₄ H ₈							
TON-C							
kalsinert ved 325°C	5,0	2	51,3	29,9	10,3	58,3	31,4
Tilførsel: 50% 1-C ₄ H ₈ /50% N ₂							
TON-C							
kalsinert ved 325°C	4,7	4	30,6	27,9	3,9	91,2	4,9
Tilførsel: 10% 1-C ₄ H ₈ /90% N ₂							
TON-D							
kalsinert ved 380°C	9,5	3	51,6	37,5	11,4	72,7	15,9
Tilførsel: 50% 1-C ₄ H ₈ /50% N ₂							
TON-D							
kalsinert ved 360°C	9,5	5	41,4	32,7	8,0	79,0	13,0
Tilførsel: 50% 1-C ₄ H ₈ /50% N ₂							
TON-D							
kalsinert ved 360°C	19,0	6	39,9	28,9	10,0	72,4	17,5
Tilførsel: 100% 1-C ₄ H ₈							

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for omdannelse av et C₄-C₆ n-olefin til et iso-olefin omfattende anbringelse av et C₄-C₆ n-olefin i fluid-fasen i kontakt med et tektometallsilikat i sin umodifiserte eller delvis modifiserte H-form, k a r a k t e r i s e r t v e d at omdannelsen utføres ved en temperatur i området 200-550°C og ved en WHSV i området 1-30, og at det anvendes et tektometallsilikat som i sin kalsinerte, organisk-frie hydrogenform har følgende sammensetning uttrykt i molforhold for oksydene:



hvor H er et proton, X er ett eller flere av metallene valgt fra Al, Ga, Zn, Fe, Cr og B, m er valensen til metallet X i metalloksydet XO₂, x er minst 10, y/x er fra 0 til 5, og tektometallsilikatet har i sin umodifiserte eller delvis modifiserte H-form et røntgen-diffraksjonsmønster vesentlig som angitt i nedenstående tabell A (Theta-1) eller tabell B (ZSM-23):

TABELL A

2-theta (grader)	d-avstand (Ångstrøm)	Relativ intensitet 100 x I/I ₀
8,06 ± 0,2	11,25 - 10,70	50 til 100
10,06 ± 0,2	9,01 - 8,63	5 til 30
12,69 ± 0,2	7,09 - 6,87	10 til 30
16,28 ± 0,2	5,51 - 5,38	5 til 15
19,40 ± 0,2	4,62 - 4,53	5 til 15
20,26 ± 0,2	4,43 - 4,34	50 til 100
24,11 ± 0,2	3,72 - 3,66	50 til 100
24,52 ± 0,2	3,66 - 3,60	30 til 90
25,65 ± 0,2	3,50 - 3,45	15 til 45
avsøkt opp til 2 theta = 32		

TABELL B

	2-theta (grader)	d-avstand (Ångstrøm)	Relativ intensitet $100 \times I/I_0$
5	7,94 ± 0,2	11,41 - 10,85	50 til 100
	8,24 ± 0,2	10,99 - 10,47	50 til 100
	8,95 ± 0,2	10,10 - 9,66	20 til 50
	11,44 ± 0,2	7,86 - 7,59	20 til 50
10	14,68 ± 0,2	6,11 - 5,95	5 til 10
	15,90 ± 0,2	5,64 - 5,50	5 til 10
	16,41 ± 0,2	5,75 - 5,39	5 til 10
	18,28 ± 0,2	4,90 - 4,80	5 til 20
	19,78 ± 0,2	4,53 - 4,44	50 til 100
15	20,16 ± 0,2	4,44 - 4,36	10 til 30
	21,04 ± 0,2	4,26 - 4,18	50 til 100
	22,98 ± 0,2	3,90 - 3,83	70 til 100
	24,17 ± 0,2	3,71 - 3,65	50 til 100
	24,82 ± 0,2	3,61 - 3,56	20 til 70
20	25,32 ± 0,2	3,54 - 3,49	20 til 60
	26,15 ± 0,2	3,43 - 3,38	20 til 60

avsøkt opp til 2 theta = 32

idet katalysatorsammensetningen eventuelt utsettes for en
 25 termokjemisk aktiveringsbehandling, som omfatter oppvarming i
 vanddamp eller i en atmosfære som er inert under reaksjons-
 betingelsene, enten i et oksydativt miljø eller i et reduk-
 tivt miljø før kontakt med det olefiniske råmaterialet, og
 idet det olefiniske råmaterialet eventuelt blandes med
 30 nitrogen før det underkastes restruktureringsreaksjonen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
 v e d at aktiveringsbehandlingen utføres i luft eller
 35 nitrogen ved en temperatur på 300-600°C og et trykk på 100-
 5000 KPa i 1-20 timer.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at omdannelsesreaksjonen utføres ved et trykk i
området 100-1000 KPa.

10

15

20

25

30

35