



## SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 72275

C (45) Patenti myönnetty  
Patent meddelat 11 08 1987

(51) Kv.Ik./Int.Cl.<sup>4</sup> B 01 J 29/06, 27/08,  
C 10 G 35/06

(21) Patentihakemus — Patentansökning 831403  
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 25.04.83  
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 25.04.83  
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 27.10.83  
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. --  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.01.87  
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan  
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 26.04.82  
Hollanti-Holland(NL) 8201716  
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan 30, Haag, Hollanti-Holland(NL)  
(72) Jacobus Johannes Leonardus Heinerman, Amsterdam, Hollanti-Holland(NL)  
(74) Oy Kolster Ab  
(54) Menetelmä katalyyttisesti aktiivisen metallisilikaatin valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av ett katalytiskt aktivt metallsilikat

(57) Tiivistelmä

Synteettisen nikkeli-kiille-montmorillo-  
niitin (Ni-SMM) aktiivisuutta hiilivety-  
konversioita (esim. krakkausta ja isomeroi-  
tia) varten parannetaan jälkikäsittelemällä  
vapautuvalla aktiivisella halogeenilla, muulla  
kuin fluorilla; edullisesti kloorivetyha-  
polla. Katalyytti sisältää edullisesti palla-  
diumia.

(57) Sammandrag

Aktiviteten av syntetiskt nickel-glimmer-  
montmorillonit (Ni-SMM) för kolväte-kon-  
versioner (t.ex. krackning och isomerisation)  
förbättras genom en efterbehandling med  
en frigörbar aktiv halogen, annan än fluor;  
företrädesvis med klorvätesyra. Företrä-  
desvis innehåller katalysatorn palladium.

Menetelmä katalyyttisesti aktiivisen metallisilikaatin valmistamiseksi

5 Keksinnön kohteena on menetelmä katalyyttisesti aktiivisen metallisilikaatin valmistamiseksi, jossa menetelmässä ainakin osittain kiteistä metallisilikaattia, jonka kidehila koostuu pääasiallisesti kolminkertaisesta kerrosrakenteesta, joka sisältää keskikerroksessa oktaedrisesti koordinoitunutta alumiinia, joka voidaan kokonaan tai osittain 10 korvata yhdellä tai useammalla alkuaineiden jaksottaisen järjestelmän ryhmän 8 metallilla, ja kahdessa ulommassa kerroksessa tetraedrisesti koordinoitunutta piitä, joka voidaan kokonaan tai osittain korvata alumiinilla. Lisäksi keksinnön kohteena on tällaisen metallisilikaatin käyttö katalyyttinä 15 hiilivetyjen katalyyttisessä konversiossa vedyn läsnäollessa sekä katalyytti, joka perustuu tällaiseen metallisilikaattiin.

On tunnettua käyttää metallisilikaatteja katalyytteinä hiilivetyjen konversiossa, kuten krakkauksessa ja isomeroinnissa vedyn läsnä- tai poissaollessa. 20

Edelleen on tunnettua, että saatettaessa fluorivetykäsittelyyn tiettyjen metallisilikaattien katalyyttinen aktiivisuus hydro-isomerointireaktiossa pienenee.

Nyt on keksitty, että metallisilikaattien katalyyttinen aktiivisuus riippuu tavasta, jolla ne on valmistettu, erityisesti on havaittu, että käsittely yhdellä tai useammalla yhdisteellä, joka sisältää vapautuvaa aktiivista halogeenia, muuta kuin fluoria, suoritettuna tiettyjen metallisilikaattien valmistuksen aikana, on erittäin tehokas. Esimerkiksi reaktionopeus, joka saavutetaan haarautumattomien parafiinien katalyyttisessä hydro-isomeroinnissa, on huomattavasti suurempi käytettäessä tiettyjä metallisilikaatteja, joita on käsitelty kloorivetyhapolla niiden valmistuksen aikana, kuin käytettäessä samoja metallisilikaatteja, joita ei ole 30 käsitelty kloorivetyhapolla. Näin havaittiin erityisesti olevan ainakin osittain kiteisten metallisilikaattien tapauksessa, joiden kidehila koostuu pääasiallisesti kolminkertaisesta

kerrosrakenteesta, joka sisältää keskikerroksessa oktaedri-  
sesti koordinoitunutta alumiinia, joka voidaan kokonaan tai  
osittain korvata yhdellä tai useammalla alkuaineiden jaksot-  
taisen järjestelmän ryhmän 8 metallilla, ja kahdesta ulkoker-  
5 roksesta tetraedrisesti koordinoitunutta piitä, joka voidaan  
kokonaan tai osittain korvata alumiinilla.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle katalyyttisesti ak-  
tiivisen metallisilikaatin valmistamiseksi on tunnusomaista,  
että mainittua metallisilikaattia käsitellään yhdellä tai  
10 useammalla yhdisteellä, joka sisältää vapautuvaa aktiivista  
halogeenia, joka on muu kuin fluori.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä nämä yhdisteet tai  
niiden johdannaiset, jotka on saatu niiden liuottamisen ja/  
tai kuumentamisen jälkeen, reagoivat lähtöaineena käytetty-  
15 jen metallisilikaattien kanssa sillä tavalla, että ainakin  
osa halogeenista, joka on muu kuin fluori, yhdistyy sellaise-  
naan saatuun katalyyttisesti aktiiviseen ainekseen.

Edullisesti keksinnön mukaisessa menetelmässä lähtö-  
aineena käytettyä metallisilikaattia käsitellään yhdisteellä,  
20 joka sisältää klooria ja joka yhdiste voi edelleen vapauttaa,  
valinnaisesti lämpökäsittelyn jälkeen, yhden tai useamman  
protonin ja/tai kloorivetyä. Erityisen sopivia yhdisteitä  
ovat klooria sisältävä happo ja/tai hydrokarbyyliammonium-  
kloridi ja/tai ammoniumkloridi; edullisimmin tämä yhdiste  
25 sisältää kloorivetyhappoa.

Tällaiset kerrostuneet metallisilikaatit tunnetaan  
smektiitteinä, jotka yhdisteryhmä käsittää mm. montmorillo-  
niitin. Erityisen sopivat kerrostuneet metallisilikaatit  
keksinnön mukaista menetelmää varten koostuvat ainakin osit-  
30 tain synteettisestä kiille-montmorilloniitista, jossa alu-  
miini on osittain korvattu nikkellillä, joka on alkuaineiden  
jaksottaisen järjestelmän ryhmän 8 metalli. Synteettistä  
kiille-montmorilloniittiä ovat kuvanneet A.C. Wright et al.  
julkaisussa J. of Catalysis 25 (1972) 65-80.

35 Jos tällainen nikkeli-substituoitu, synteettinen  
kiille-montmorilloniitti (lyhennettynä Ni-SMM) on lähtöai-  
ne, sisältää (mahdollisesti) katalyyttisesti aktiivinen

metallisilikaatti edullisesti 20-36 paino-% nikkeliä ja erityisesti 25-36 paino-% nikkeliä, laskettuna kokonaisyhdistelmästä.

5 Nikkelin sijasta voidaan kidehilan keskikerroksen oktaedrisesti koordinoitunut alumiini korvata yhtä hyvin muilla jaksottaisen järjestelmän ryhmän 8 metalleilla. Eri-

10 tuisesti koboltti on sopiva tähän tarkoitukseen. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt kerrostetut metallisilikaatit valmistetaan edullisesti hydrotermisesti.

15 Metallisilikaatti, joka koostuu pääasiallisesti Ni-SMM:stä, voidaan sopivasti valmistaa korvaamalla kokonaan tai suuresti veteen dispergoidun natriumsilikaatin natriumionit protoneilla H-muodossa olevalla ioninvaihtimella ja lisäämällä sen jälkeen nikkeli-suolaa, aluminiumalkoholaattia, ammoniakkia ja haluttaessa ammoniumfluoridia. Syntynyt liete haihdutetaan osittain ja saatua geeliä kuumennetaan sen jälkeen 250-350°C:ssa autoklaavissa useita tunteja. Suodattamisen jälkeen saatu tuote kuivataan 70-200°C:ssa, ja haluttaessa kalsinoidaan 400-600°C:ssa melko pitkän ajan, 20 esimerkiksi 30 minuutista 20 tuntiin.

25 Ni-SMM voidaan valmistaa sopivasti myös lisäämällä nikkeli-suolaa, aluminiumalkoholaattia ja ammoniumfluoridia veteen dispergoituun pihappoon, haluttaessa haihuttamalla syntynyt liete osittain ja viemällä sen jälkeen se autoklaaviin jatkokäsittelyä varten samalla tavalla kuin edellisessä valmistusmenetelmässä.

30 Ni-SMM:ää, joka on valmistettu jollakin edellä esitettyistä menetelmistä, tai analogisesti valmistettua kerrostettua metallisilikaattia, joka sisältää ryhmän 8 metallin, muun kuin nikkelin, käsitellään sitten keksinnön mukaisesti, edullisesti kloorivetyhapolla. Kloorivetyhappo on kloorivedyn vesiliuos ja matalassa lämpötilassa se voi sisältää jopa yli 12 moolia HCl litrassa vettä, mikä on yli n. 40 35 paino-%. Edullisesti 0,4-40 paino-%, erityisesti 15-25 paino-% käytettävästä kloorivetyhaposta on kloorivetyä. Sopiva käsittely käsittää yleisesti metallisilikaatin ja kloorivety-

hapon saattamisen kosketukseen, erityisesti metallisilikaatin imeyttämällä kyllästämisen kloorivetyhapolla. Kloorivetyhapon tilavuutta ei edullisesti valita suuremmaksi kuin ja erityisesti se valitaan tarkalleen yhtä suureksi kuin metallisilikaatin huokostilavuus, niin että neste voi täydellisesti imeytyä.

Kyllästämisen jälkeen metallisilikaatti sisältää klooria prosenttimäärän, joka yleensä on alle 20 paino-%, laskettuna kokonaisyhdistelmästä. Käsittelyä voidaan jatkaa ylimääräisellä kuivausvaiheella, joka suoritetaan esimerkiksi lämpötila-alueella 70-200°C 15-90 minuutin aikana niin suuren määrän imeytynyttä vettä poistamiseksi kuin mahdollista. Metallisilikaattia kalsinoidaan edullisesti käsittelyn jälkeen ja mahdollisen kuivausvaiheen jälkeen. Tämä kalsinointi käsittää edullisesti lämpökäsittelyn ilmassa tai inertissä kaasussa lämpötilassa väliltä 400-600°C ajanjaksona 30 minutista 20 tuntiin. Kalsinointi sallii osan aikaisemmin sisällytetystä kloorista poistua. Aluksi sisällytetyn kloorin määrä ja kalsinoinnin kestoaika ja lämpötila valitaan edullisesti niin, että (mahdollisesti) katalyyttisesti aktiivinen metallisilikaatti kalsinoinnin jälkeen sisältää edullisesti 0,1-10, erityisesti 0,2-2 paino-% klooria, laskettuna kokonaisyhdistelmästä. Hyvin sopiva metallisilikaatti, mitä pysyvyyteen ja aktiivisuuteen tulee, sisältää n. 1 paino-% klooria.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä metallisilikaatti kuormitetaan edullisesti yhdellä tai useammalla alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän 8 jalometallilla ja/tai niiden yhdisteillä, jotka on lueteltu käsikirjassa "Handbook of Chemistry and Physics", 55. painos, CRC Press, Ohio, USA (1975). Tämä "kuormaaminen" on ylimääräistä "korvaamiseen" nähden, jota tapahtuu oktaedrisesti koordinoitun alumiinin kidehilassa. On erityisen edullista kuormittaa metallisilikaatti - varsinkin ennen sen käsittelemistä yhdisteellä, joka sisältää muuta vapautuvaa aktiivista halogeenia kuin fluoria - 0,05-5, edullisesti 0,2-2 paino-%:lla palladiumia, laskettuna käsittelemättömästä metallisilikaatista. Metallisilikaatin kuormittamiseksi jalometallilla voidaan käyttää

mitä tahansa alalla tunnettua katalyyttien valmistusmenetelmää, kuten kyllästämistä, ioninvaihtoa tai saostamista. Tässä menetelmässä pidetään parhaimpana saostaa ryhmän 8 jalometallit metallisilikaateille lähtien vesipitoisesta liuoksesta, jossa metallit ovat kationimuodossa. Erityisen edullisia ovat ammoniumhydroksidia sisältävät liuokset, joissa ryhmän 8 jalometallit ovat läsnä kationi-komplekseina.

Eräässä erikoissuoritusmuodossa käytetään lähtöaineenä silloitettua, katalyyttisesti aktiivista metallisilikaattia, jollainen on selostettu alankomaalaisessa patenttihakemuksessa nro 8 201 289. Tällainen metallisilikaatti silloitetaan erityisesti ennen keksinnön mukaista käsittelyä yhdisteellä, joka sisältää vapautuvan aktiivisen halogeenin, muun kuin fluoria. Metallisilikaatti silloitetaan sekoittamalla se aluminiumhydroklorodin kanssa ja kuumentamalla sen jälkeen korkeintaan  $600^{\circ}\text{C}$ :seen.

Keksinnön kohteena on myös keksinnön mukaisen katalyytin käyttö menetelmässä hiilivetyjen katalyyttistä konversiota varten vedyn läsnä ollessa, jolloin käytettävä katalyytti on katalyyttisesti aktiivinen metallisilikaatti, joka on valmistettu tässä edellä kuvatun menetelmän mukaisesti.

Ennen konversion aloittamista katalyytti aktivoidaan edullisesti vetykäsittelyn avulla, joka tehdään  $150-600^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa, erityisesti ainakin useita tunteja lämpötilassa väliltä  $300-450^{\circ}\text{C}$  ja vähintään ilmakehän paineessa.

On havaittu, että parafiinien, joissa on 4-7 hiiliatomia, ensiasteisen reaktion nopeus katalyyttiselle isomeroinnille vedyn läsnä ollessa on olennaisesti suurempi (samalla ylläpitäen suuri selektiivisyys - tavallisesti yli 95 %), kun käytetään keksinnön mukaista katalyyttiä, kuin käytettäessä katalyyttiä, joka on valmistettu ilman jälkikäsittelyä halogeenilla, joka on muu kuin fluori.

Keksinnön mukaisessa edellä mainitussa vety-isomeroinnissa käytetty lähtöaine on yksi tai useampi parafiini, erityisesti parafiini, jossa on 4-7 hiiliatomia ja joka edullisesti koostuu pääasiallisesti tai kokonaan normaali-pentaanista tai normaali-heksaanista tai niiden seoksista. "Kevyet

tisleet", jotka saadaan mineraaliöljyn tislauksesta ilmak-  
hän paineessa, ovat hyvin sopivia käytettäväksi lähtöaineena.

Tuloksena on, että keksinnön mukaisessa vety-isomeroi-  
nissa suurin mahdollinen määrä syötössä läsnä olevasta para-  
5 fiinista muuttuu näiden parafiinien isomeeriksi, joilla on  
suurempi haaroittumisaste kuin taas niiden krakkautumisaste  
tuotteiksi, joissa hiiliatomien lukumäärä on pienempi kuin  
syötön molekyyliä, pidetään minimissään.

Olosuhteet, joita voidaan sopivasti käyttää keksinnön  
10 mukaisen vety-isomeroinnin toteuttamiseen, ovat: lämpötila  
väliltä 150-330°C; katalyytin läpi menevä ainemäärä 0,2-20  
kg parafiinia/kg katalyyttiä/tunti; vety:parafiini-moolisuh-  
de väliltä 0,5:1 - 50:1 ja kokonaispaine 1-70 baaria. Edul-  
liset olosuhteet ovat: lämpötila väliltä 220-280°C; katalyy-  
15 tin läpi menevä ainemäärä 1-5 kg parafiinia/kg katalyyttiä/  
tunti; vety:parafiini-moolisuhde väliltä 1:1 - 15:1 ja koko-  
naispaine 20-50 baaria. Useimmissa tapauksissa ei ole tarpeen  
käyttää puhdasta vetyä; voidaan käyttää myös vetyä sisältä-  
viä kaasuja. Runsaasti vetyä sisältävä kaasu, jota saadaan  
20 hiilivetyseosten, kuten raa'an maaöljyn katalyyttisessä re-  
forming-krakkauksessa, on hyvin sopiva.

Lisäksi keksinnön kohteena on katalyytti hiilivetyjen  
konversiota varten vedyn läsnäollessa, joka katalyytti koos-  
tuu osittain tai kokonaan katalyyttisesti aktiivisesta metal-  
25 lisilikaatista, joka on valmistettu tässä edellä kuvatulla  
menetelmällä.

Keksintöä valaistaan nyt lähemmin seuraavin esimerkein.

#### Esimerkki 1

##### Katalyyttisesti aktiivisen metallisilikaatin valmistus

30 119,0 g piidioksidi-aluminiumoksidia, joka sisälsi  
21,6 paino-%  $Al_2O_3$  ja 13,8 paino-% vettä, laskettuna kokonais-  
painosta, dispergoitiin 220 g:aan deionoitua vettä. 195,3 g  
nikkeliasetaatti.4  $H_2O$ :ta lisättiin sekoittaen saatuun liet-  
teeseen, joka sen jälkeen haihdutettiin 330 ml:n tilavuuteen.  
35 Sen jälkeen kun oli sekoittaen lisätty 10,38 g ammoniumfluo-  
ridia, liete kuumennettiin 295°C:seen 0,5 litran autoklaavis-  
sa 3 tunnissa ja pidettiin tässä lämpötilassa 64 tuntia.

Autoklaavi jäähdytettiin sitten huoneen lämpötilaan n. 5 tunnissa ja syntynyt tuote suodatettiin, pestiin ja kuivatettiin 120°C:ssa. Saanto oli 162 g kuivattua ainesta. Näin valmistetulla nikkelisubstituoidulla synteettisellä kiille-

5

montmorillonitiilla oli seuraava koostumus alkeiskoppia kohti (laskettuna kemiallisista ja röntgenanalyyseistä):

[Oktaedrinen (Al<sub>1,08</sub>Ni<sub>4,38</sub>)<sub>7</sub>] [Tetraedrinen (Si<sub>6,62</sub>Al<sub>1,38</sub>)<sub>7</sub>]

10

O<sub>20</sub>(OH)<sub>3,24</sub>F<sub>0,76</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>1,38</sub>

3 g kuivattua Ni-SMM suspendoitiin liuokseen, jossa oli 53 mg Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 100 ml:ssa vettä, ja sekoitettiin 16 tuntia, mitä seurasi tuotteen pesu 50 ml:lla vettä, suodatus ja kuivaaminen 120°C:ssa 16 tuntia. Syntynyt tuote sisälsi 0,7 paino-% palladiumia ja saatettiin sen jälkeen "kuiva"-kyllästyksen 18,5 paino-%:sella HCl-liuoksella. Tämän jälkeen silikaatti sisälsi 13,0 paino-% klooria. Sen jälkeen sitä kuivattiin puoli tuntia 120°C:ssa ja kalsinoitiin 1 tunti 540°C:ssa. Näin valmistettu katalyytti sisälsi 0,59 paino-% klooria.

15

20

Vertailua varten valmistettiin katalyytti muuten samoin kuin edellä on selostettu, mutta jättäen pois kyllästäminen kloorivetyhapolla ja sen jälkeen tuleva kuivaaminen. Vertailukatalyytti sisälsi vähemmän kuin 0,05 paino-% klooria.

25

#### Esimerkki 2

##### Pentaanin vety-isomerointi

Pentaanin vety-isomerointi-kokeita suoritettiin pienvirtausputkireaktorissa, jonka pituus oli 35 cm ja sisäläpimitta 1 cm ja joka sisälsi 2 g katalyytti-osasia (seulajae 0,18-0,59 mm).

30

Ennen käyttöä hiilivetyjen katalyyttisessä konversiossa isomerointireaktorissa käsiteltiin esimerkissä 1 kuvattu- ja katalyyttejä vedyllä 1 baarin paineessa ja 343°C:n lämpötilassa 16 tuntia.

35

Sen jälkeen kun katalyytti oli saatettu aktivoivaan käsittelyyn vedyllä 343°C:ssa putkireaktorissa, tämän lämpö-

tila alennettiin 250°C:seen ja sen jälkeen katalyytin yli johdettiin esikuvattua normaali-pentaania, jota syötettiin yhdessä puhtaan vedyn kanssa.

Reaktio-olosuhteet vety-isomeroinnille olivat:

5	lämpötila	250°C
	kokonaispaine	30 baaria
	vety/n-pentaani- moolisuhde	1,25
10	virtaus katalyy- tin läpi	2 g pentaania/g katalyyttiä/tunti.

Tuotevirtaa analysoitiin jatkuvasti kaasu-neste-kromatografilla. Tulokset, painoprosentteina, on koottu seuraavaan taulukkoon.

Taulukko

15	Katalyytti valmistettu	nC <sub>5</sub> -konversio	Selektiivisyys iC <sub>5</sub> :lle krakkaukselle	$\frac{iC_5}{iC_5 + nC_5} \times 100$	
20	HCl/H <sub>2</sub> O:n kanssa	67	97	3	66
	ilman HCl/H <sub>2</sub> O:ta	60	97	3	59

Taulukosta näkyy, että vety-isomeroinnissa katalyytti, jota on käsitelty kloorivetyhapolla keksinnön mukaisesti, antaa suuremman konversio-asteen selektiivisyyden pysyessä muuttumattomana, mistä on seurauksena isompi painoprosenttimäärä isopentaania pentaanien kokonaismäärästä.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä katalyyttisesti aktiivisen metallisilikaatin valmistamiseksi, jossa menetelmässä ainakin osittain  
5 kiteistä metallisilikaattia, jonka kidehila koostuu pääasiallisesti kolminkertaisesta kerrosrakenteesta, joka sisältää keskikerroksessa oktaedrisesti koordinoitunutta alumiinia, joka voidaan kokonaan tai osittain korvata yhdellä tai useammalla alkuaineiden jaksottaisen järjestelmän ryhmän 8 metallilla, ja kahdessa ulommassa kerroksessa tetraedrisesti koordinoitunutta piitä, joka voidaan kokonaan tai osittain korvata alumiinilla, t u n n e t t u siitä, että mainittua metallisilikaattia käsitellään yhdellä tai useammalla yhdisteellä, joka sisältää vapautuvaa aktiivista halogeenia, joka  
10 on muu kuin fluori.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisilikaattia käsitellään yhdisteellä, joka sisältää klooria ja joka yhdiste voi edelleen vapauttaa, valinnaisesti lämpökäsittelyn jälkeen, yhden tai  
20 useamman protonin ja/tai kloorivetyä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste on klooria sisältävä happo ja/tai hydrokarbyyliammoniumkloridi ja/tai ammoniumkloridi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhdiste sisältää kloorivetyhappoa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisilikaatti on ainakin osittain synteettistä kiille-montmorillonittia, jossa alumiini on osittain korvattu nikkeliällä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisesti aktiivinen metallisilikaatti sisältää 20-36 paino-% nikkeliä.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 15-25 paino-% kloorivetyhaposta on  
35 kloorivetyä.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 4-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisilikaat-

tia kalsinoidaan kloorivetyhappokäsittelyn jälkeen.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että katalyyttisesti aktiivinen metalli-  
silikaatti sisältää kalsinoinnin jälkeen 0,2-2 paino-%  
5 klooria.

10. Yhden tai useamman edellä esitetyn patenttivaai-  
timuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
metallisilikaatti kuormitetaan yhdellä tai useammalla alku-  
aineiden jaksottaisen järjestelmän ryhmän 8 jalometallil-  
10 la ja/tai niiden yhdisteillä.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että metallisilikaatti kuormitetaan 0,05-5  
paino-%:lla palladiumia, laskettuna katalyytin kokonaismää-  
rystä.

15 12. Yhden tai useamman edellä esitetyn patenttivaai-  
timuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  
metallisilikaatti silloitetaan sekoittamalla aluminiumhydr-  
oksikloridin kanssa ja kuumentamalla sen jälkeen korkeintaan  
600°C:seen.

20 13. Katalyytti hiilivetyjen konversiota varten ve-  
dyn läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että katalyytti  
on osittain tai kokonaan katalyyttisesti aktiivinen metalli-  
silikaatti, joka on valmistettu yhden tai useamman patentti-  
vaatimuksista 1-12 mukaisesti.

25 14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-12 mukaisella mene-  
telmällä valmistetun katalyyttisesti aktiivisen metallisili-  
kaatin käyttö menetelmässä hiilivetyjen katalyyttistä kon-  
versiota varten vedyn läsnäollessa, t u n n e t t u siitä,  
että katalyyttinä käytetään katalyyttisesti aktiivista me-  
30 tallisilikaattia, joka on valmistettu yhden tai useamman  
patenttivaatimuksista 1-12 mukaisesti.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen käyttö, t u n -  
n e t t u siitä, että katalyytti ennen konversion aloit-  
tamista aktivoidaan vetykäsittelyn avulla, joka suoritetaan  
35 150-600°C:n ja edullisesti 300-450°C:n lämpötilassa.

16. Patenttivaatimuksen 14 tai 15 mukainen käyttö,  
t u n n e t t u siitä, että parafiinit, joissa on 4-7  
hiiliatomia, isomeroidaan katalyyttisesti vedyn läsnäolles-  
sa seuraavissa olosuhteissa: lämpötila 150-300°C; katalyy-  
5 tin läpi virtaava ainemäärä 0,2-20 kg parafiineja/kg katalyyttiä/tunti; vety:parafiini-moolisuhde väliltä 0,5:1 -  
50:1 ja kokonaispaine 1-70 baaria.

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett katalytiskt aktivt metallsilikat, vid vilket förfarande ett åtminstone partiellt kristallint metallsilikat, vilket har ett kristallglitter som väsentligen består av en triplexskiktstruktur, vilken i det centrala skiktet innehåller oktahedralt koordinerat aluminium, som kan helt eller partiellt substitueras med en eller flera metaller ur gruppen 8 i det periodiska systemet, och de två yttre skiktet tetrahedralt koordinerat kisel, som kan helt eller partiellt substitueras med aluminium, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda metallsilikat behandlas med en eller flera föreningar, vilka innehåller frigörbar, aktiv halogen som är annan än fluor.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallsilikatet behandlas med en förening, vilken innehåller klor och som eventuellt efter en värmebehandling ytterligare kan frige en eller flera protoner och/eller klorväte.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen är en klorhaltig syra och/eller hydrokarbylammoniumklorid och/eller ammoniumklorid.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen innehåller klorvätesyra.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallsilikatet består av åtminstone partiellt syntetiskt glimmer-montmorillonit, vari aluminium partiellt substituerats med nickel.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det katalytiskt aktiva metallsilikatet innehåller 20-36 vikt-% nickel.
7. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att 15-25 vikt-% av klorvätesyran består av klorväte.
8. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 4-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallsilikatet kalcineras efter klorvätesyrabehandlingen.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att efter kalcineringen innehåller det kataly-  
tiskt aktiva metallsilikatet 0,2-2 vikt-% klor.

5 10. Förfarande enligt ett eller flera av de föregående  
patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallsili-  
katet belastas med en eller flera ädelmetaller ur gruppen 8  
i det periodiska systemet och/eller med föreningar av dessa.

10 11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att metallilikatet belastas med 0,05-5 vikt-%  
palladium, beräknat på totala katalystorkvantiteten.

12. Förfarande enligt ett eller flera av de föregående  
patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallsili-  
katet förnätas genom tillblandning av aluminiumhydroxiklorid  
och sedan uppvärmning till högst 600°C.

15 13. Katalysator för konvertering av kolväten i när-  
varo av väte, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysa-  
torn partiellt eller helt består av ett katalytiskt aktivt  
metallsilikat, vilket framställts enligt ett eller flera av  
patentkraven 1-12.

20 14. Användning av ett med ett förfarande enligt något  
av patentkraven 1-12 framställt, katalytiskt aktivt metall-  
silikat vid ett förfarande för katalytisk konvertering av  
kolväten i närvaro av väte, k ä n n e t e c k n a d därav,  
att ett katalytiskt aktivt metallsilikat, vilket framställts  
25 enligt ett eller flera av patentkraven 1-12, används som ka-  
talsator.

30 15. Användning enligt patentkravet 14, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att före konverteringen inleds akti-  
veras katalysatorn medelst en vätebehandling, vilken utförs  
vid en temperatur av 150-600°C, företrädesvis 300-450°C.

35 16. Användning enligt patentkravet 14 eller 15,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att paraffiner med 4-7 kol-  
atomer isomeriseras katalytiskt i närvaro av väte vid följande  
förhållande i en temperatur av 150-300°C; en tillflödeshas-  
tighet av 0,2-20 kg paraffiner/kg katalysator per timme;  
ett väte/paraffin-molförhållande i området 0,5:1 - 50:1  
och ett totaltryck av 1-70 bar.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 844 938 (C 10 g 35/08),  
4 046 673 (C 10 G 35/08), 4 271 043 (B 01 J 21/16).