

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7905941**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van kristallijne silicaten.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C01B33/20, B01J23/74, C10G35/06, C07C1/04, C07C15/00.
- 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 Aanvraag Nr. 7905941.
- ②2 Ingediend 2 augustus 1979.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 4 februari 1981.

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

---

Werkwijze voor de bereiding van kristallijne silicaten

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van kristallijne ijzersilicaten met verbeterde katalytische eigenschappen.

Mengsels van koolmonoxyde en waterstof kunnen worden omgezet in aromatische koolwaterstofmengsels onder toepassing van een mengsel van twee katalysatoren waarvan de ene het vermogen bezit om de omzetting van een  $H_2/CO$  mengsel in acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen te katalyseren en de andere een kristallijn ijzer- of aluminiumsilicaat is dat het vermogen bezit om de omzetting van acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen in aromatische koolwaterstoffen te katalyseren. Genoemde kristallijne ijzer- en aluminiumsilicaten zijn gekenmerkt doordat zij de volgende eigenschappen bezitten

- (a) thermisch stabiel tot een temperatuur boven  $600^{\circ}C$ ,
- (b) een röntgenpoederdiffractiepatroon dat onder meer de in tabel A vermelde reflecties bevat,

Tabel A

<u>Straling: Cu-K<math>\alpha</math></u>	<u>Golflengte 0,15418 nm</u>
<u>2 <math>\theta</math></u>	<u>relatieve intensiteit</u>
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 ;

$\theta$  = de hoek volgens Bragg.

(c) in de formule welke de samenstelling van het silicaat, uitgedrukt in molen van de oxyden, weergeeft en waarin naast oxyden van waterstof, alkalimetaal en silicium, een oxyde van een driewaardig metaal A gekozen uit Al en Fe voorkomt, bedraagt de  $A_2O_3/SiO_2$  mol. verhouding (verder korthedshalve in deze octrooiaanvraag aangeduid als m) minder dan 0,1.

De kristallijne silicaten welke in de katalysator-mengsels worden toegepast kunnen worden bereid uitgaande van een waterig mengsel dat de volgende verbindingen

bevat: één of meer verbindingen van een alkalimetaal (M), één of meer quaternaire alkylammoniumverbindingen ( $R_4NX$ ), één of meer siliciumverbindingen en één of meer ijzer- of aluminiumverbindingen. De bereiding vindt plaats door het mengsel op verhoogde temperatuur te houden tot het kristallijne silicaat is gevormd, dit af te scheiden van de moederloog en het te calcineren. 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

$$M_2O : (R_4N)_2O = 0,05 - 5$$

$$(R_4N)_2O : SiO_2 = 0,05 - 1$$

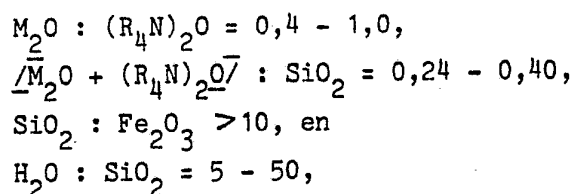
$$SiO_2 : A_2O_3 > 10, \text{ en}$$

$$H_2O : SiO_2 = 5 - 50$$

Bij een onderzoek door Aanvraagster inzake de toepassing van bovengenoemde katalysatormengsels waarin als kristallijn silicaat een ijzersilicaat is opgenomen, voor de bereiding van aromatische koolwaterstofmengsels uitgaande van  $H_2/CO$  mengsels met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 is gebleken dat de activiteit van deze katalysatormengsels vaak te wensen overlaat. Bij voortgezet onderzoek door Aanvraagster inzake dit onderwerp is gebleken dat de activiteit van deze katalysatormengsels in sterke mate wordt bepaald door de toegepaste  $\overline{M}_2O + (R_4N)_2\overline{O}/SiO_2$  en  $M_2O/(R_4N)_2O$  mol. verhoudingen in het waterige mengsel waaruit de kristallijne ijzersilicaatcomponent van het katalysatormengsel wordt bereid. Gevonden is dat katalysatormengsels met optimale activiteit voor de omzetting van  $H_2/CO$  mengsels met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 in aromatische koolwaterstofmengsels, kunnen worden verkregen door in de

katalysatormengsels een kristallijne ijzersilicaatcomponent toe te passen welke is bereid uit een waterig mengsel waarin de  $\overline{M}_2O + (R_4N)_2\overline{O} / SiO_2$  mol. verhouding 0,24 - 0,40 bedraagt en de  $M_2O / (R_4N)_2O$  mol. verhouding 0,4 - 1,0. De bereiding van kristallijne ijzersilicaten welke de onder a) - c) vermelde eigenschappen bezitten, uitgaande van een waterig mengsel waarin de hoeveelheden quaternaire alkylammoniumverbindingen, alkalimetaalverbindingen en siliciumverbindingen zodanig zijn gekozen dat voldaan wordt aan bovengenoemde eisen inzake de mol. verhoudingen, is nieuw.

De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking op een nieuwe bereidingsmethode voor kristallijne ijzersilicaten welke de onder a) - c) vermelde eigenschappen bezitten, waarbij een waterig mengsel dat de volgende verbindingen bevat: één of meer verbindingen van een alkali-metaal (M), één of meer quaternaire alkylammoniumverbindingen ( $R_4NX$ ), één of meer siliciumverbindingen en één of meer ijzerverbindingen, in welk mengsel de verschillende verbindingen in de volgende verhoudingen, uitgedrukt in molen van de oxyden, aanwezig zijn



op verhoogde temperatuur wordt gehouden tot het kristallijne silicaat is gevormd en dit af te scheiden van de moederloog en te calcineren.

Hoewel de hierboven genoemde kristallijne aluminiumsilicaten voor wat betreft hun bereiding, structuur en eigenschappen nauw verwant zijn met de kristallijne ijzer-

silicaten, is uit het onderzoek door Aanvraagster ver-rassenderwijze gebleken dat terwijl variatie van de  $M_2O/(R_4N)_2O$  en  $\overline{M}_2O + (R_4N)_2O/SiO_2$  mol. verhoudingen in het waterige mengsel waaruit de kristallijne ijzer-silicaatcomponent van het katalysatormengsel wordt bereid, van grote invloed is op de activiteit van het katalysator-mengsel voor de omzetting van  $H_2/CO$  mengsels met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 in aromatische kool-waterstofmengsels, variatie van genoemde mol. verhoudingen in het waterige mengsel waaruit de kristallijne aluminium-silicaatcomponent van het katalysatormengsel wordt be-reid, geen invloed heeft op de activiteit van het katalysatormengsel voor genoemde omzetting.

Hoewel de kristallijne silicaten bereid volgens de uitvinding worden aangeduid als ijzersilicaten, kunnen zij naast ijzer een kleine hoeveelheid aluminium bevatten. De siliciumverbindingen welke uit economisch oogpunt in aanmerking komen voor de bereiding van kristallijne sili-caten op technische schaal, bevatten als regel een kleine hoeveelheid aluminium als verontreiniging. Dit aluminium wordt gewoonlijk ten minste voor een deel in het bereide silicaat aangetroffen.

De silicaten bereid volgens de uitvinding zijn o.a. gedefinieerd aan de hand van het röntgenpoederdiffractie-patroon. Dit dient onder meer de in tabel A vermelde re-flecties te bevatten. Het volledige röntgenpoederdiffractie-patroon van een typisch voorbeeld van een silicaat bereid volgens de uitvinding is weergegeven in tabel B (Straling:  $Cu - K\alpha$  ; golflengte: 0,15418 nm).

Tabel B

<u>2 <math>\theta</math></u>	<u>relatieve intensiteit (100. I/I<sub>0</sub>)</u>	<u>omschrijving</u>
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 <sup>x)</sup>	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

x) I<sub>0</sub> = intensiteit van de sterkte 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;  
 $\theta$  is de hoek volgens Bragg.

De kristallijne ijzersilicaten worden volgens de uitvinding, bereid uitgaande van een waterig mengsel dat de volgende verbindingen bevat:

een of meer verbindingen van een alkalimetaal (M),  
een of meer quaternaire alkylamoniumverbindingen ( $R_4NX$ ),  
een of meer siliciumverbindingen en een of meer ijzer-  
verbindingen. De bereiding van de silicaten kan zowel bij atmosferische druk als bij verhoogde druk worden uitgevoerd. Indien reactietemperaturen worden toegepast welke liggen boven het kookpunt van het mengsel wordt bij voorkeur gewerkt in een autoclaaf onder autogene druk. De silicaten worden bij voorkeur bereid door het mengsel gedurende ten minste vier uren op een temperatuur tussen 90 en 300°C en in het bijzonder op een temperatuur tussen 125 en 175°C te houden. Na de vorming van de silicaten worden de kristallen afgescheiden van de moederloog, bijvoorbeeld door middel van filtreren, decanteren of centrifugeren. De kristal massa wordt daarna gewassen met water en tenslotte gedroogd en gecalcineerd.

Als voorbeelden van geschikte verbindingen welke kunnen worden toegepast bij de bereiding van de silicaten volgens de uitvinding kunnen worden genoemd nitraten, carbonaten, hydroxyden en oxyden van alkalimetalen; quaternaire alkylammoniumbromiden en -hydroxyden; natriumsilicaat, silicasolen, kiezelzuur, watervrije colloïdale silicasolen en amorfe vaste silica's zoals neergeslagen silicasolen; oxyden, hydroxyden, normale zouten en complexe zouten van ijzer. Bij de bereiding van de silicaten volgens

de uitvinding wordt bij voorkeur uitgegaan van een waterig mengsel waarin M aanwezig is in een natriumverbinding en  $R_4NX$  een tetrapropylammoniumverbinding is. Bij de bereiding van de silicaten volgens de uitvinding gaat men verder bij voorkeur uit van een waterig mengsel waarin de silicium en ijzerverbindingen, uitgedrukt in molen van de oxyden, aanwezig zijn in een verhouding beneden 650 en in bijzonder beneden 400.

Bij de bereiding van kristallijne ijzer- of aluminiumsilicaten welke de onder a) - c) vermelde eigenschappen bezitten, uitgaande van een waterig mengsel dat als een van de componenten een quaternaire alkylammoniumverbinding bevat, werd tot nu toe als een bezwaar beschouwd dat in het waterige mengsel een vrij hoge concentratie aan genoemde verbinding aanwezig diende te zijn om silicaten met de gewenste structuur te verkrijgen. Genoemde organische verbinding welke in vergelijking met de overige reactiecomponenten in het waterige mengsel vrij kostbaar is, vervult slechts een functie als hulpmiddel bij de synthese daar de verbinding in het silicaat wordt ingebouwd doch het silicaat na calcineren geen organische bestanddelen meer bevat. Bij het onderzoek door Aanvraagster inzake de bereiding van kristallijne ijzer- en aluminiumsilicaten van het onderhavige type is gevonden dat van de in het waterige mengsel toegepaste hoeveelheid quaternaire alkylammoniumverbinding slechts een klein deel in het silicaat wordt ingebouwd terwijl de rest in hoofdzaak onveranderd in de moederloog achterblijft. Verder is gevonden dat de moederloog afkomstig uit een voorafgaande silicaatbereiding zonder bezwaar kan worden toegepast als uitgangsvloeistof voor een volgende silicaatbereiding door daarin de gewenste hoeveelheden van de verschillende reactiecomponenten op te nemen waarbij voor wat betreft de quaternaire alkylammonium-

verbinding kan worden volstaan met de opname van een hoeveelheid overeenkomend met die verbruikt bij een voorgaande silicaatbereiding. Het opnieuw gebruiken van de moederloog van een voorafgaande silicaatbereiding met het oog op de daarin nog aanwezige quaternaire alkylammoniumverbinding maakt dat de bereiding van de silicaten aanzienlijk goedkoper kan worden uitgevoerd. Deze maatregel is uiteraard niet beperkt tot de bereiding van kristallijne ijzersilicaten volgens de uitvinding, doch is in het algemeen toepasbaar bij de bereiding van kristallijne ijzer- of aluminiumsilicaten welk gekenmerkt zijn doordat zij de onder a) - c) vermelde eigenschappen bezitten, uitgaande van een waterig mengsel dat als een van de componenten een quaternaire alkylammoniumverbinding bevat.

Silicaten bereid volgens de uitvinding kunnen o.a. worden toegepast als adsorptie- en extractiemiddel, als droogmiddel, als ionenwisselaar en als katalysator of katalysatordrager bij de uitvoering van uiteenlopende katalytische processen, in het bijzonder de katalytische bereiding van aromatische koolwaterstoffen uit acyclische organische verbindingen. Indien het in de bedoeling ligt om de silicaten bereid volgens de uitvinding als katalysator of katalysatordrager toe te passen, verdient het de voorkeur om tevoren het alkalimetaalgehalte van deze silicaten te verlagen tot minder dan 0,1 gew.% en in het bijzonder tot minder dan 0,01 gew.%. De verlaging van het alkalimetaalgehalte van de silicaten kan zeer geschikt worden uitgevoerd door deze één of meerdere malen in contact te brengen met een waterige oplossing welke ammoniumionen bevat. Uit de op deze wijze verkregen  $\text{NH}_4^+$ -silicaten kunnen de  $\text{H}^+$ -silicaten worden bereid door calcineren. Bij toepassing als katalysator kunnen de

kristallijne ijzersilicaten desgewenst worden gecombineerd met een bindermateriaal zoals bentoniet of kaolien.

Zoals in het voorafgaande is uiteengezet is een belangrijke toepassing van de silicaten bereid volgens de uitvinding, hun gebruik in katalysatormengsels bestemd voor de bereiding van een aromatische koolwaterstofmengsel uit een  $H_2/CO$  mengsel met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0. Dergelijk  $H_2/CO$  mengsels kunnen zeer geschikt worden bereid door stoomvergassing van een koolstofhoudend materiaal. Voorbeelden van dergelijke materialen zijn bruinkool, anthraciet, cokes, ruwe aardolie en fracties daarvan alsmede oliën gewonnen uit teerzand en bitumineuze leisteen. De stoomvergassing wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur tussen 900 en  $1500^{\circ}C$  en een druk tussen 10 en 50 bar. De bereiding van het aromatisch koolwaterstofmengsel uitgaande van een  $H_2/CO$  mengsel met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 onder toepassing van een katalysatormengsel dat een kristallijn ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding bevat, wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van  $200 - 500^{\circ}C$  en in het bijzonder van  $300 - 450^{\circ}C$ , een druk van 1 - 50 bar en in het bijzonder van 5 - 100 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 50 - 5000 en in het bijzonder van 300 - 3000 Nl gas/l katalysator/ uur. De beide katalysatoren aanwezig in het katalysatormengsel dat wordt toegepast bij de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel uit een  $H_2/CO$  mengsel met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 zullen verder korthedshalve worden aangeduid als katalysatoren X en Y. Katalysator X is de katalysator welke het vermogen bezit om de omzetting van een  $H_2/CO$  mengsel in acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen te katalyseren en kataly-

sator Y is het kristallijne ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding. Als katalysatoren X worden bij voorkeur toegepast katalysatoren welke in staat zijn om een  $H_2/CO$  mengsel om te zetten naar in hoofdzaak methanol en/of dimethylether. Indien er naar wordt gestreefd om een produkt te bereiden dat in hoofdzaak bestaat uit koolwaterstoffen kokend in het benzinetraject kan als katalysator X zeer geschikt een katalysator worden toegepast welke zink tezamen met chroom bevat. Bij toepassing van een dergelijke katalysator kiest men bij voorkeur een katalysator waarin het atomaire percentage van zink betrokken op de som van zink en chroom ten minste 60% en in het bijzonder 60-80% bedraagt. Indien er naar wordt gestreefd om naast koolwaterstoffen kokend in het benzinetraject, een stookgas met hoge calorische waarde te bereiden kan als katalysator X zeer geschikt een katalysator worden toegepast welke zink tezamen met koper bevat. Het katalysatormengsel kan een macromengsel of een micromengsel zijn. In het eerste geval bestaat het katalysatormengsel uit twee soorten macrodeeltjes waarvan de ene soort volledig bestaat uit katalysator X en de andere volledig uit katalysator Y. In het tweede geval bestaat het katalysatormengsel uit één soort macrodeeltjes waarbij elk macrodeeltje is opgebouwd uit een groot aantal microdeeltjes van elk van de katalysatoren X en Y. Katalysatormengsels in de vorm van micromengsels kunnen bijvoorbeeld worden bereid door een fijn poeder van katalysator X innig te mengen met een fijn poeder van katalysator Y en vormgeving aan het mengsel tot groter deeltjes bijvoorbeeld door extrusie of persen. Bij voorkeur worden de katalysatormengsels in de vorm van micromengsels toegepast. Men past verder

bij voorkeur mengsels toe welke per volumedeel van katalysator Y, 1-5 volumedelen van katalysator X bevatten.

Kristallijne ijzersilicaten bereid volgens de uitvinding zijn ook zeer geschikt gebleken als katalysator bij de bereiding van aromatische koolwaterstoffen en waterstof uit een paraffine met 4 koolstofatomen in het molecule (een  $C_4$  paraffine) of uit een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% bestaat uit paraffinen met ten hoogste 4 koolstofatomen in het molecule ( $C_4$  paraffinen) en voor meer dan 50 gew.% uit  $C_4$  paraffinen. Bij voorkeur wordt bij deze werkwijze uitgegaan van een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit  $C_4$  paraffinen bestaat. Een zeer geschikte voeding is een in hoofdzaak uit  $C_3$  en  $C_4$  paraffinen bestaand koolwaterstofmengsel verkregen als bijproduct bij de winning van aardolie. De werkwijze wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van  $350-700^{\circ}C$  en in het bijzonder van  $400-600^{\circ}C$  en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 0,1 tot  $20 \text{ g.g}^{-1}.\text{uur}^{-1}$  en in het bijzonder van 0,5 tot  $10 \text{ g.g}^{-1}.\text{uur}^{-1}$ . Ten einde bij de werkwijze een hoge activiteit, aromaatselectiviteit en waterstofselectiviteit te bereiken wordt de voorkeur gegeven aan het uitvoeren van de werkwijze bij een druk beneden 5 bar onder toepassing van een kristallijne ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding dat zink als promotor bevat en waarvan m ten hoogste 0,01 bedraagt. De bijzondere voorkeur gaat uit naar het uitvoeren van de werkwijze bij een druk van 1-3 bar onder toepassing van een kristallijn ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding dat 0,05-20 gew.% en in het bijzonder 0,1-5 gew.% zink bevat en waarvan m meer dan 0,0017 en in het bijzonder meer dan 0,0022 bedraagt.

Kristallijne ijzersilicaten bereid volgens de uitvinding zijn verder zeer geschikt gebleken als katalysator bij de bereiding van aromatische koolwaterstoffen 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. Bij voorkeur wordt bij de werkwijze 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 is een in hoofdzaak uit  $C_3$  en/of  $C_4$  mono-olefinen bestaand koolwaterstofmengsel verkregen als bijproduct bij het katalytisch- of thermisch kraken van koolwaterstoffen, in het bijzonder bij het thermisch kraken van koolwaterstoffen ter bereiding van ethyleen. De werkwijze wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van  $350-550^{\circ}C$  en in het bijzonder van  $375-500^{\circ}C$ , een druk van 3 tot 20 bar en in het bijzonder van 5-15 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van  $1-20 \text{ g.g}^{-1}.\text{uur}$  en in het bijzonder van  $2-10 \text{ g.g}^{-1}.\text{uur}$ . Desgewenst kan de werkwijze worden uitgevoerd in tegenwoordigheid van waterstof. Ten einde bij de werkwijze een hoge aromaatsselectiviteit alsmede een geringe verandering van deze selectiviteit met de tijd te bereiken wordt voorkeur gegeven aan het uitvoeren van de werkwijze onder toepassing van een kristallijn ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding waarvan m ten minste 0,005 en ten hoogste 0,01 bedraagt.

Kristallijne ijzersilicaten bereid volgens de uitvinding zijn verder geschikt als katalysator ter verbetering van de kwaliteit van benzinefracties zoals door directe destillatie van ruwe aardolie verkregen benzinefracties, isomerisaten, reformaten alsmede benzinefracties

verkregen door katalytisch-, thermisch- of hydrogenerend kraken. Door genoemde benzinefracties bij verhoogde temperatuur in aanraking te brengen met de kristallijne ijzersilicaten treedt een aanzienlijke stijging van het octaangetal op. Kristallijne ijzersilicaten bereid volgens de uitvinding zijn vooral zeer geschikt gebleken als katalysator ter verbetering van de kwaliteit van reformaten. De omzetting van het reformaat over het kristallijne ijzersilicaat wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 250-550°C en in het bijzonder van 250-450°C, een druk van 5-225 bar en in het bijzonder van 10-150 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 0,1-250 l.l<sup>-1</sup>.uur<sup>-1</sup> en in het bijzonder van 1-100 l.l<sup>-1</sup>.uur<sup>-1</sup>. De omzetting wordt bij voorkeur uitgevoerd in tegenwoordigheid van waterstof. Het verdient verder voorkeur om als katalysator een kristallijn ijzersilicaat toe te passen dat een of meer metalen met hydrogenerende activiteit bevat, zoals nikkel of palladium. Kristallijne ijzersilicaten bereid volgens de uitvinding zijn ook geschikt als katalysator voor de omzetting van methanol in aromatische benzine. Een bezwaar van laatstgenoemde omzetting is dat speciale voorzieningen moeten worden getroffen om de grote hoeveelheid warmte die vrijkomt, af te voeren. Gevonden is dat dit bezwaar kan worden vermeden door als voeding gebruik te maken van een mengsel van methanol en een van de bovengenoemde benzinefracties als verdunningsmiddel. Door een dergelijk mengsel bij verhoogde temperatuur in contact te brengen met een kristallijn ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding als katalysator wordt niet alleen bereikt dat methanol wordt omgezet in aromatische benzine zonder dat het sterk exotherme karakter van deze reactie een probleem vormt, doch bovendien dat de kwaliteit

van de als verdunningsmiddel toegepaste benzinefractie verbeterd. De hierboven beschreven katalytische omzetting van een mengsel van methanol en een benzinefractie is geenszins beperkt tot het gebruik van een kristallijn ijzersilicaat bereid volgens de uitvinding als katalysator. Voor dit doel komen in het algemeen kristallijne ijzer- of aluminiumsilicaten welke de onder a) - c) vermelde eigenschappen bezitten, als katalysator in aanmerking.

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

Voorbeeld

Er werden zes kristallijne silicaten (silicaten 1-6) bereid door mengsels van  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\frac{1}{4}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{OH}^-$  en hetzij  $\text{NaAlO}_2$ , hetzij  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in water in een autoclaaf onder autogene druk gedurende 24 uren op  $150^\circ\text{C}$  te verhitten. Na afkoeling van de reactiemengsels werden de ontstane silicaten afgefiltreerd, gewassen met water tot de pH van het waswater circa 8 bedroeg, gedroogd bij  $120^\circ\text{C}$  en gecalcineerd bij  $500^\circ\text{C}$ . De silicaten 1-6 hadden de volgende eigenschappen

- thermisch stabiel tot een temperatuur boven  $800^\circ\text{C}$ ,
- een röntgenpoederdiffractiepatroon in hoofdzaak overeenstemmend met dat vermeld in tabel B,
- een waarde voor M zoals vermeld in tabel C

Tabel C

Silicaat nr	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$
1	0,0035	--
2	0,0034	--
3	--	0,0034
4	--	0,0034
5	--	0,0066
6	--	0,011

De molaire samenstelling van de waterige mengsels

waaruit de silicaten 1-6 werden bereid kan als volgt  
worden weergegeven

$x \text{Na}_2\text{O} \cdot 4,5 \overline{(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}}_2\text{O} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{SiO}_2 \cdot 450 \text{H}_2\text{O}$   
waarin x, y en z de in tabel D vermelde waarden bezitten

Tabel D

Silicaat nr	x	y	z	$\text{Na}_2\text{O}/\overline{\text{C}_3\text{H}_7}_4\overline{\text{N}}_2\text{O}$ mol. verhouding	$\left\{ \text{Na}_2\text{O} + \overline{\text{C}_3\text{H}_7}_4\overline{\text{N}}_2\text{O} \right\}$ mol. verhouding	$\text{SiO}_2$
1	3	0,039	--	0,67	0,38	
2	1	0,063	--	0,22	0,22	
3	3	--	0,040	0,67	0,38	
4	1	--	0,063	0,22	0,22	
5	3	--	0,063	0,67	0,38	
6	3	--	0,125	0,67	0,38	

Uit de silicaten 1-6 werden resp. de silicaten 7-12 bereid door de silicaten 1-6 te koken met 1,0 molair  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oplossing te wassen met water, opnieuw te koken met 1,0 molair  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oplossing en te wassen, te drogen bij  $120^\circ\text{C}$  en te calcineren bij  $500^\circ\text{C}$ . Er werden vervolgens vier katalysatormengsels (katalysatormengsels A-D) bereid door mengen van een  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  compositie met elk van de silicaten 7-10. Het atomaire Zn percentage van de  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  compositie betrokken op de som van Zn en Cr bedroeg 70%. De katalysatormengsels bevatten alle per gew. deel silicaat, 10 gew. delen van de  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  compositie. Er werd tenslotte een katalysator E welke 0,88 gew.% zink bevatte, bereid door impregnatie van silicaat 11 met een waterige oplossing van  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  gevolgd door drogen en calcineren van de compositie.

De katalysatormengsels A-D werden beproefd voor de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel uit een  $\text{H}_2/\text{CO}$  mengsel. De beproeving vond plaats in een reactor van 50 ml waarin zich een vast katalysatorbed bevond met een volume van 7,5 ml. In een viertal experimenten werd een  $\text{H}_2/\text{CO}$  mengsel met een  $\text{H}_2/\text{CO}$  mol. verhouding van 0,5 bij een temperatuur van  $375^\circ\text{C}$ , een druk van 60 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van  $1000 \text{ Nl.l}^{-1}.\text{uur}^{-1}$  over elk van de katalysatormengsels A-D geleid. In alle gevallen werd een product verkregen waarvan de  $\text{C}_5^+$  fractie voor meer dan 50 gew.% uit aromaten bestond. De overige resultaten van de experimenten zijn vermeld in tabel E

Tabel E			
Exp. nr.	Kat.mengsel nr.	Silicaat nr.	Conversie van het synthese gas na 10 uur, %
1	A	7	50
2	B	8	50
3	C	9	49
4	D	10	43

Katalysator E werd beproefd voor de bereiding van aromatische koolwaterstoffen en waterstof uit isobutaan. De beproeving vond plaats in een reactor van 50 ml waarin zich een vast katalysatorbed bevond van 5 ml bestaande uit katalysator E. Isobutaan werd bij een temperatuur van 500°C, een druk van 1,5 bar en een ruimtelijke doorvoersnelheid van 2 g isobutaan/g katalysator/uur over katalysator E geleid. De resultaten van dit experiment (experiment 5) zijn vermeld in tabel F.

In de tabel zijn opgenomen

a) de activiteit =

$$\frac{\text{gew. delen (totaal product - C}_4\text{ koolwaterstoffen in product)}}{\text{gew. delen totaal product}} \times 100$$

b) de aromaatsselectiviteit =

$$\frac{\text{gew. delen aromatische koolwaterstoffen in product}}{\text{gew. delen (totaal product - C}_4\text{ koolwaterstoffen in product)}} \times 100$$

c) de waterstofselectiviteit =

$$\frac{\text{gew. delen waterstof in product}}{\text{gew. delen (totaal product - C}_4\text{ koolwaterstoffen in product)}} \times 100$$

Silicaat 11 werd 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 silicaat 11. Isobuteen werd bij 400°C, een druk van 10 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van 3,4 g isobuteen/g silicaat/uur en een H<sub>2</sub>/isobuteen mol. verhouding 5 : 1 over de katalysator

geleid. De resultaten van dit experiment (experiment 6) zijn vermeld in tabel F. In de tabel zijn opgenomen de aromaatsselectiviteiten (uitgedrukt als opbrengst aan aromaten in % gebaseerd op isobuteenvoeding) na 1 dag en na 10 dagen.

Silicaat 12 werd beproefd als katalysator ter verbetering van de kwaliteit van een  $C_5^+$  benzinefractie welke was verkregen door katalytisch reformeren. De kwaliteitsverbetering werd uitgevoerd door het  $C_5^+$  reformaat bij een temperatuur van  $320^\circ C$ , een druk van 28 bar, een ruimtelijke doorvoersnelheid van  $5 \text{ l.l}^{-1} \cdot \text{uur}^{-1}$  en een  $H_2$ /olie mol. verhouding van 2 : 1 in contact te brengen met silicaat 12. De resultaten van dit experiment (experiment 7) zijn vermeld in tabel F. In de tabel zijn opgenomen het octaangetal en de samenstelling van het  $C_5^+$  reformaat en het  $C_5^+$  product.

Tabel F

Experiment 5

activiteit, %	54,5
aromaatsselectiviteit, %	50,4
waterstofselectiviteit, %	2,99

Experiment 6

aromaatsselectiviteit na 1 dag, %	23
aromaatsselectiviteit na 10 dagen, %	19

Experiment 7

	<u><math>C_5^+</math> reformaat</u>	<u><math>C_5^+</math> product</u>
Octaangetal (RON -0)	88,9	95,3
aromaatgehalte, gew. %	54,5	66,0
nafteengehalte, gew. %	3,5	3,6
paraffinegehalte, gew. %	42,0	30,4

Van de in tabel D vermelde silicaten werden alleen de silicaten 3, 5 en 6 bereid volgens de uitvinding. De silicaten 1, 2 en 4 vallen buiten het kader van de uit-

vinding. Zij zijn ter vergelijking in de octrooiaanvraag opgenomen. Van de in de tabellen E en F vermelde experimenten werden alleen de experimenten 3 en 5-7 uitgevoerd onder toepassing van een katalysator welke een kristallijn ijzersilicaat bevatte dat volgens de uitvinding was bereid. De experimenten 1, 2 en 4 vallen buiten het kader van de uitvinding. Zij zijn ter vergelijking in de octrooiaanvraag opgenomen.

Uit de in tabel E vermelde resultaten blijkt dat bij de omzetting van een  $H_2/CO$  mengsel met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 in een aromatisch koolwaterstofmengsel onder toepassing van een katalysatormengsel dat een kristallijn aluminiumsilicaat bevat, de activiteit van het katalysatormengsel onafhankelijk is van de

$Na_2O / \overline{[(CH_3)_4N]_2O}$  en  
 $\{Na_2O + \overline{[(CH_3)_4N]_2O}\} / SiO_2$  mol. verhoudingen in het basismengsel waaruit het betreffende silicaat werd bereid.

Uit de resultaten blijkt verder dat bij toepassing van een katalysatormengsel dat een kristallijn ijzersilicaat bevat, de activiteit van het katalysatormengsel voor genoemde omzetting sterk afhankelijk is van de genoemde mol. verhoudingen in het basismengsel en dat door een juiste keuze van deze mol. verhoudingen, katalysatormengsels kunnen worden bereid met een hoge activiteit voor genoemde omzetting.

Uit de resultaten van de experimenten 5-7 blijkt dat kristallijne ijzersilicaten bereid volgens de uitvinding ook zeer geschikt zijn om te dienen als katalysator bij resp.

- a) de bereiding van aromatische koolwaterstoffen en waterstof uit lagere paraffinen,
- b) de bereiding van een aromatisch koolwaterstofmengsel uit lagere olefinen, en
- c) het verbeteren van de kwaliteit van door katalytisch reformeren bereide benzines.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van kristallijne ijzer-silicaten welke 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,

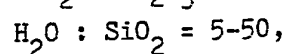
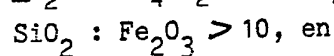
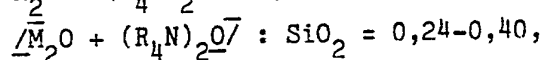
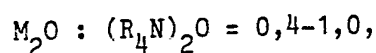
Tabel A

<u>Straling: Cu-K<math>\alpha</math></u>	<u>Golflengte 0,15418 nm</u>
<u>2<math>\theta</math></u>	<u>relatieve intensiteit</u>
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 ;  $\theta$  = de hoek volgens Bragg.

- c) in de formule welke de samenstelling van het silicaat, uitgedrukt in molen van de oxyden, weergeeft en waarin naast oxyden van waterstof, alkalimetaal en silicium, ijzeroxyde voorkomt, bedraagt de  $Fe_2O_3/SiO_2$  mol. verhouding (m) minder dan 0,1, met het kenmerk, dat een

waterig mengsel dat de volgende verbindingen bevat: één of meer verbindingen van een alkalimetaal (M), één of meer quaternaire alkylammoniumverbindingen ( $R_4NX$ ), één of meer siliciumverbindingen en één of meer ijzerverbindingen, in welk mengsel de verbindingen in de volgende verhoudingen, uitgedrukt in molen van de oxyden, aanwezig zijn:



op verhoogde temperatuur wordt gehouden tot het kristallijne silicaat is gevormd en dat dit wordt afgescheiden van de moederloog en gecalcineerd.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als verbinding  $R_4NX$  een tetrapropylammoniumverbinding en als alkalimetaalverbinding een natriumverbinding wordt toegepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het mengsel gedurende ten minste 4 uren op een temperatuur tussen 90 en 300°C wordt gehouden.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het mengsel op een temperatuur tussen 125 en 175°C wordt gehouden.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat wordt uitgegaan van een waterig mengsel waarin de silicium- en ijzerverbindingen, uitgedrukt in molen van de oxyden, aanwezig zijn in een verhouding beneden 650.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat genoemde verhouding beneden 400 ligt.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de moederloog afkomstig uit een voorafgaande

silicaatbereiding, met het oog op de daarin nog aanwezige hoeveelheid onverbruikte tetraalkylammoniumverbinding, opnieuw wordt toegepast ter bereiding van het waterige uitgangsmengsel voor een volgende silicaatbereiding.

8. Werkwijze voor de bereiding van kristallijne ijzersilicaten, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar de bereiding van de silicaten 3, 5 en 6 in het voorbeeld.

9. Kristallijne ijzersilicaten bereid volgens een werkwijze zoals beschreven in conclusie 8.

10. Kristallijne ijzersilicaten volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat daarvan het alkalimetaalgehalte is verlaagd tot minder dan 0,1 gew.-%.

11. Kristallijne ijzersilicaten volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgehalte minder dan 0,01 gew.-% bedraagt.

12. Werkwijze voor het uitvoeren van katalytische processen, met het kenmerk, dat daarbij een katalysator wordt toegepast welke een kristallijn ijzersilicaat volgens een der conclusies 9-11 bevat.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat een aromatisch koolwaterstofmengsel wordt bereid door een  $H_2/CO$  mengsel met een  $H_2/CO$  mol. verhouding beneden 1,0 in contact te brengen met een mengsel van twee katalysatoren waarvan de ene het vermogen bezit om de omzetting van een  $H_2/CO$  mengsel in acyclische zuurstofhoudende koolwaterstoffen te katalyseren en de andere het kristallijne ijzersilicaat is.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het katalysatormengsel is opgebouwd uit een katalysator X en een katalysator Y waarbij katalysator X in staat is om een  $H_2/CO$  mengsel om te zetten naar in hoofd-

zaak methanol en/of dimethylether en katalysator Y het kristallijne ijzersilicaat is.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat als katalysator X een compositie wordt toegepast welke zink tezamen met chroom bevat.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in de katalysator X het atomaire percentage van zink betrokken op de som van zink en chroom ten minste 60% bedraagt.

17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat in de katalysator X het atomaire percentage van zink betrokken op de som van zink en chroom 60-80% bedraagt.

18. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat als katalysator X een compositie wordt toegepast welke zink tesamen met koper bevat.

19. Werkwijze volgens een der conclusies 14-18; met het kenmerk, dat het katalysatormengsel per volumedeel van katalysator Y, 1-5 volumedelen van katalysator X bevat.

20. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat aromatische koolwaterstoffen en waterstof worden bereid door een  $C_4$  paraffine of een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% bestaat uit  $C_4$  paraffinen en voor meer dan 50 gew.% uit  $C_4$  paraffinen, in contact te brengen met het kristallijne ijzersilicaat.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat een in hoofdzaak uit  $C_3$  en  $C_4$  paraffinen bestaand koolwaterstofmengsel verkregen als bijproduct bij de winning van aardolie, als voeding wordt toegepast.

22. Werkwijze volgens conclusie 20 of 21, met het kenmerk, dat de werkwijze bij een druk beneden 5 bar wordt uitgevoerd onder toepassing van een kristallijn ijzersilicaat

dat zink als promotor bevat en waarvan m ten hoogste 0,01 bedraagt.

23. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat aromatische koolwaterstoffen worden bereid door een  $C_4^-$  mono-olefine of een koolwaterstofmengsel dat voor meer dan 75 gew.% uit  $C_4^-$  mono-olefinen bestaat, in contact te brengen met het kristallijn ijzersilicaat.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat een in hoofdzaak uit  $C_3$  en/of  $C_4$  mono-olefinen bestaand koolwaterstofmengsel verkregen als bijproduct bij het katalytisch- of thermisch kraken van koolwaterstoffen, als voeding wordt toegepast.

25. Werkwijze volgens conclusie 23 of 24, met het kenmerk, dat deze wordt uitgevoerd onder toepassing van een kristallijn ijzersilicaat waarin m ten minste 0,005 en ten hoogste 0,01 bedraagt.

26. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de kwaliteit van een door katalytisch reformeren verkregen benzine wordt verbeterd door deze bij verhoogde temperatuur in contact te brengen met het kristallijne ijzersilicaat.

27. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat een mengsel van methanol en een benzinefractie wordt omgezet door het mengsel bij verhoogde temperatuur in contact te brengen met het kristallijne silicaat.

28. Werkwijze voor het uitvoeren van katalytische processen, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar de experimenten 3 en 5-7 in het voorbeeld.

29. Koolwaterstofmengsels bereid volgens een werkwijze zoals beschreven in conclusie 28.