



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 274 T2 2005.07.07**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 060 791 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 274.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP99/00922**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 906 506.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/044738**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.02.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B01J 27/02**

C07C 9/16, C07C 9/15, C07C 6/10,

C07C 49/813, C07C 45/28, B01J 27/053,

B01J 35/10, B01J 37/00, B01J 21/06,

B01J 21/04

(30) Unionspriorität:

6761498

04.03.1998

JP

(73) Patentinhaber:

Japan Energy Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Fiener, J., Pat.-Anw., 87719 Mindelheim

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**MATSUZAWA, Kenji, Toda-shi, Saitama 335-0026,
JP; AIMOTO, Kohjiroh, Toda-shi, Saitama
335-0026, JP; SEKI, Kazuhiro, Toda-shi, Saitama
335-0026, JP**

(54) Bezeichnung: **FESTER SÄUREKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND REAKTION MIT VERWENDUNG DES KATALYSATORS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHER BEREICH

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen festen Säurekatalysator, der eine hohe Energie in einem Säure-katalysierten Reaktionssystem aufweist und leicht zu handhaben ist, und auf ein Verfahren zu seiner Herstellung.

STAND DER TECHNIK

[0002] In der chemischen Industrie waren bisher Säure-katalysierte Reaktionen wie Alkylationsreaktion, Veresterungsreaktion und Isomerisierungsreaktion bekannt. Bisher sind in diesen Reaktionen Säurekatalysatoren wie Schwefelsäure, Aluminiumchlorid, Wasserstofffluoride, Phosphorsäure und Toluolsulfonsäure verwendet worden. Allerdings haben diese Säurekatalysatoren metallkorrodierende Eigenschaften, so dass der Einsatz von kostspieligen Antikorrosionsmitteln für eine Produktionsvorrichtung oder eine Antikorrosionsbehandlung der Produktionsvorrichtung erforderlich wurden. Gewöhnlich ist es nicht nur schwer, die Katalysatoren von den Reaktanden nach der Reaktion zu trennen, sondern auch nötig, ein Säureabfallstoffdepot anzulegen und es ist auch unvermeidbar, einen langwierigen Prozess wie eine Alkali-Wäsche durchzuführen. Es ergeben sich auch sehr viele umweltbezogene Probleme. Des Weiteren hat es sich als sehr schwierig erwiesen, den Katalysator wieder zu verwenden.

[0003] Um diese Probleme zu lösen, wurde ein fester Säurekatalysator vorgeschlagen, der eine Sulfatgruppe enthält, die dadurch gewonnen worden ist, dass Wasserstoff oder Wasserstoffhydrat eines Metalls, der zur Gruppe IV des Periodensystems gehört, in Kontakt mit einer Lösung gebracht wird, die eine Schwefelkomponente enthält und die Calcinierung der Mischung bei 350 bis 800°C (Japanische Patentveröffentlichung Nr. 59-6181). Der Säurekatalysator hat einen höheren Säuregehalt als 100%ige Schwefelsäure (Hammettsche Aziditätsfunktion H_0 ist -11,93). Wegen des hohen Säuregehalts zeigen die festen Säurekatalysatoren eine hohe Katalysatorenergie in verschiedenen Säure-katalysierten Reaktionen und haben die vorteilhaften Eigenschaften, dass sie eine geringe ätzende Schärfe besitzen, dass sie leicht von den Reaktanden getrennt werden können, dass kein Säureabfallstoffdepot erforderlich ist und dass sie wieder verwendet werden können, so dass erwartet werden kann, den herkömmlichen Säurekatalysator ersetzen zu können.

[0004] Es war auch bekannt, dass ein Katalysator, gewonnen durch die Imprägnation von Platin, zu einem Katalysator, der durch die Calcinierung einer schwefelhaltigen Komponente – welche Zirkondioxidgel enthält, gewonnen wurde, eine gute Wirkung für die Isomerisierungsreaktion von Kohlenstoff zeigt (U. S. Patent Nr. 3,032,599).

[0005] Da die Verfahren zur Herstellung metallischer Oxidkatalysatoren, die ein Metall aus der Familie der Platinmetalle und eine Schwefelkomponente enthalten, hauptsächlich für die Isomerisierung von Kohlenstoff verwendet wurden, wurde in den japanischen Patentveröffentlichungen Nummern 5-29503, 5-29504, 5-29505, und 5-29506 ein Verfahren offenbart, in welchem der Schritt der Calcinierung zwischen den Schritten der Behandlung mit einer Schwefelverbindung und Lagern eines Metalls aus der Familie der Platinmetalle eliminiert wurde, sowie ein Verfahren offenbart, in welchem die Reihenfolge der Behandlung mit einer Schwefelverbindung und der Unterstützung durch ein Metall aus der Reihe der Platinmetalle vertauscht wurden und ein Verfahren, in welchem die Art einer Schwefelverbindung ausgetauscht wurde.

[0006] Es war außerdem bekannt, dass ein fester Säurekatalysator, gewonnen durch das Hinzufügen einer Schwefelverbindung zu Aluminiumhydroxid oder Oxid gefolgt von einer Calcinierung einen höheren Säuregehalt als 100%ige Schwefelsäure besitzt (japanische Patentoffenlegung Nr. 5-96171, Arata, Trends in Physical Chemistry, vol. 2, item 1 (1991)).

[0007] Die japanische Patentoffenlegung Nr. 9-38494 offenbart ein Verfahren für die Herstellung eines von metallischem Oxid umhüllten Katalysators, der mit einer Sulfatgruppe behandelt wird. Das Verfahren ist durch eine vorhergehende Calcinierung bei 300°C bis 500°C eines geformten Materials, das durch ein metallisches Hydroxid und Böhmit geformt wurde, und der nachfolgenden Behandlung mit einer Sulfatgruppe, was eine Methode zum Formen eines Katalysators ist, Aluminiumoxid als Bindemittel verwendend, gekennzeichnet. Jedoch ist seine Katalysatorenergie im Vergleich zu einem Pulverkatalysator, der aufgrund des Formens mit Zusatz von Böhmit, kein Böhmit enthält, gemindert. Außerdem wird offenbart, dass ein geformtes Material, gewonnen durch die Verwendung von metallischem Hydroxid und Böhmitpulver, wenn es bei einer Temperatur von unter 300°C getrocknet wird, pulverisiert und bei Zugabe von Wasser unwirksam gemacht wird und dass

ein Katalysator, gewonnen durch Verkneten einer Mischung von platinenthaltendem sulfatisiertem Zirkoniumdioxid-Katalysatorpulver (pulveriger Katalysator zusammengesetzt aus Zirkoniumdioxid, auf welchem eine Platin- und eine Sulfatgruppe gelagert wird) und Böhmitpulver mit der Zugabe von Wasser, gefolgt von Formen und Calcinierung, eine zum Grossteil geminderte Katalysatorenergie besitzt.

[0008] Feste Katalysatoren müssen, wenn sie verwendet werden, geformte Katalysatoren sein, die im Gegensatz zur pulverigen Form einfach von den Reaktanden zu trennen sind und wieder verwendet werden können. Jedoch, selbst wenn die Katalysatoren genügend Katalysatorenergie in Pulverform besitzen, wird das Formen derselben es unmöglich machen, die mechanische Stärke, die zur Reaktion/Herstellung benötigt wird, zu erhalten, oder die Abnahme der Katalysatorenergie geht mit dem Formen einher. Somit wurde noch über kein Verfahren zur Herstellung eines festen, geformten Katalysators berichtet, der den erforderlichen Merkmalen als Katalysator und der erforderlichen mechanischen Stabilität genügt.

Offenbarung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung soll diese Probleme lösen und einen festen Säurekatalysator zur Verfügung stellen, der genügend Energie hat, für den praktischen Gebrauch ausreichend einfach zu handhaben ist, und eine ausreichende mechanische Stärke aufweist, obwohl es ein geformtes Produkt des festen Säurekatalysators ist, der eine Schwefelkomponente enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben und ein Reaktionsverfahren, bei dem solch ein Katalysator verwendet wird.

[0010] Als Ergebnis der extensiven Forschung nach einem Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators (vgl. EP 0 925 830 A, welches der Stand der Technik im Sinne des Artikels 54(3) EPÜ ist), haben die derzeitigen Erfinder jetzt heraus gefunden, dass das Verkneten von Zirkoniumhydroxid und Pseudoböhmit mit bestimmten physikalischen Eigenschaften und Ammoniumsulfat gefolgt von Formen und Calcinierung einen festen Säurekatalysator entstehen lassen kann, der eine äußerst gute Katalysatorenergie und eine ausreichende mechanische Stärke aufweist, und haben weiterhin an dem Katalysator geforscht, um die vorliegende Erfindung zu komplettieren.

[0011] Gemäß einem ersten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators die Schritte: Herstellen des Trägermediums, das einen Teil Zirkoniumhydroxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat und einen Teil Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat enthält und einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 µm in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 µm aufweist; wobei Zirkoniumhydroxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat zusammengeballte Partikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,2 bis 10 µm sind und Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat mit einer Partikelform mit einem Achsenverhältnis von größer als 10 bis 200 miteinander verknetet und geformt werden; und Lagern einer Schwefelkomponente auf dem Trägermedium durch Kontaktieren einer Schwefelverbindung mit dem Trägermedium gefolgt von einer Wärmebehandlung.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung nehmen Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm nehmen ein Porenvolumen von unter 0,05 ml/g ein.

[0013] Das Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators umfasst gemäß Anspruch 1 die Schritte: Verkneten eines Pulvers, das Zirkoniumhydroxid und/oder Oxidhydrat enthält, dessen zusammengeballte Partikel einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,2 bis 10 µm besitzen, mit Pulver, das Aluminiumhydroxid und/oder Oxidhydrat enthält und eine faserige Partikelform besitzt, Formen der Mischung um ein Trägermedium herzustellen; und Lagern einer Schwefelkomponente auf dem Trägermedium. In diesem Fall ist ein wie oben erwähntes Trägermedium vorzuziehen, das einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 µm in einer Porendurchschnittsverteilung von 0,05 bis 10 µm besitzt und in welchem Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g einnehmen und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm ein Porenvolumen von weniger als 0,05 ml/g einnehmen. Es sollte angemerkt werden, dass der Schritt des Herstellens des Trägermediums und der Schritt des Lagerns einer Schwefelkomponente auf dem Trägermedium vorzugsweise simultan in einem Schritt ausgeführt werden.

[0014] Der feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator, der sich aus einem Teil Zirkoniumhydroxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat und einem Teil Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat zusammensetzt, der eine Schwefelkomponente enthält und in Säure-katalysierten Reaktionen verwen-

det wird, wobei der Katalysator eine Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 µm mit einem Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 µm besitzt. Eine Alternative dazu ist ein Katalysator, der sich aus einem Teil Zirkoniumhydroxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat und einem Teil Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat zusammensetzt, der eine Schwefelkomponente enthält und in Säure-katalysierten Reaktionen verwendet wird, in denen Katalysatorporen mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g einnehmen und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm ein Porenvolumen von unter 0,05 ml/g einnehmen. Für Säure-katalysierte Reaktionen wird der oben erwähnte feste Säurekatalysator vorzugsweise für die Konversionsreaktion von Kohlenstoff verwendet.

Bestes Verfahren zur Ausführung der Erfindung

[Zirkoniumdioxidpulver]

[0015] Pulver, das Zirkoniumhydroxid und/oder Oxidhydrat umfasst, das für die Herstellung des festen Säurekatalysators verwendet wird (nachfolgend, nur "Zirkoniumdioxidpulver" genannt) besitzt eine gesteigerte Zerfallstabilität, und Zirkoniumdioxid wird normalerweise stabilisiert, wenn das Zirkoniumdioxidpulver in eine amorphe Form umgewandelt wird, die keine definierte Kristallstruktur besitzt, wie durch eine Röntgen- oder Elektronenstrahl-Diffraktionsanalyse untersucht wurde. Die Verwendung von zusammengeballten Partikeln mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,2 bis 10 µm, besonders von 0,2 bis 5 µm und insbesondere von 0,5 bis 2 µm wird für die Steigerung der Energie und der mechanischen Stabilität des Katalysators bevorzugt. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser von zusammengeballten Partikeln kann zum Beispiel durch ein Verfahren gemessen werden, bei welchem man einen ausstrahlenden Laserstrahl durch eine Gruppe von Partikeln, die in Wasser aufgelöst sind, schickt und die Berechnung vom Streulicht ableitet.

[0016] Das Zirkoniumdioxidpulver kann durch beliebiges Verfahren hergestellt werden, aber allgemein wird es durch die Neutralisierung oder Hydrolyse von Zirkoniumsalzen oder organischen Metallverbindungen gewonnen, wie zum Beispiel Oxidchloriden, Alkoholaten, Chloriden, Sulfaten, Nitraten und Oxidsulfaten. Die Hauptkomponente von Zirkoniumdioxidpulver ist eine Mischung von Zirkoniumhydroxid und Zirkoniumoxidhydrat, Zirkoniumhydroxid, oder Zirkoniumoxidhydrat.

[0017] Des weiteren kann Zirkoniumdioxidpulver als ein komplexes Metallhydroxid und/oder als komplexes Metalloxidhydrat verwendet werden. Zu Hydroxid und/oder Oxidhydrat von Zirkonium können Hydroxide und/oder Oxidhydrate anderer Metalle hinzugefügt werden. Als hinzuzufügende Metalle können vorzugsweise Titan, Hafnium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Silicium, Zinn, Gallium, etc. verwendet werden. Verbindungen dieser hinzuzufügenden Metalle können eine komplexe Metallverbindung sein. Jedoch werden als Zirkoniumdioxidpulver vorzugsweise jene verwendet, welche substantiell nur aus Zirkonium als Metallkomponente bestehen, genauer noch jene, welche Zirkoniumdioxid als Metall in einer Gewichtsmenge von mindestens 70%, insbesondere in einer Gewichtsmenge von mindestens 90% enthalten, auf dem Gesamtgewicht des Metalls im Zirkoniumdioxidpulver basierend.

[Aluminiumoxidpulver]

[0018] Pulver, das Aluminiumhydroxid und/oder Oxidhydrat umfasst, das für die Herstellung eines festen Säurekatalysators verwendet wird (nachfolgend nur "Aluminiumoxidpulver" genannt) besitzt vorzugsweise eine faserige Partikelform, um die mechanische Stärke des geformten Katalysators zu steigern, insbesondere die Wasserstabilität von geformten Kügelchen. Genauer gesagt ist die Form der faserigen Partikel vorzugsweise so gestaltet, dass das Achsenverhältnis größer als 10, insbesondere größer als 20 ist. Gewöhnlich ist die obere Grenze des Achsenverhältnisses 200. Hier ist mit Achsenverhältnis das Längenverhältnis der unteren und oberen Achse eines Partikels gemeint ($[Länge\ der\ oberen\ Achse]/[Länge\ der\ unteren\ Achse]$) und kann zum Beispiel durch Beobachtung des Aluminiumoxidpulvers unter einem Transmissionselektronenmikroskop oder Ähnlichem ermittelt werden, durch Messen der Längenverhältnisse der unteren und der oberen Achse und die Berechnung ihres Durchschnittswerts. Wenn die Partikel kugelförmig sind, beträgt das Achsenverhältnis 1, was der kleinste Wert ist. In der Regel erhält man einen derartigen Partikel als einen Primärpartikel von 0,1 µm oder mehr bei der oberen Achse und einen Sekundärpartikel, dessen Primärpartikel sich in eine bestimmte Richtung orientieren. Es können auch anders geformte Partikel als faserförmige, wie zum Beispiel plattenartige Partikel enthalten sein, so lange das Achsenverhältnis, welches ein Durchschnittswert ist, in den Bereich von größer als 10, insbesondere von größer als 20, fällt.

[0019] Aluminiumoxidpulver besitzt vorzugsweise eine derartige Form, dass die enthaltenen zusammenge-

ballten Partikel einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,5 bis 50 μm , genauer 1 bis 40 μm , insbesondere 1 bis 20 μm besitzen. Gewöhnlich sind zusammengeballte Partikel eine Zusammenballung von faserigen Partikeln. Als Aluminiumoxidpulver kann jedes in verschiedenen Herstellungsverfahren hergestellte verwendet werden. Insbesondere ist die Verwendung von Aluminiumoxidhydrat das eine Böhmitstruktur wie Pseudoböhmit besitzt, vorzuziehen, weil dadurch eine gesteigerte Katalysatorenergie erhalten werden kann. Die Verwendung von α -Aluminiumoxid oder γ -Aluminiumoxid als das Aluminiumoxidpulver wird zu einem relativen Verlust an mechanischer Stabilität und an Katalysatorenergie führen.

[Trägermedium]

[0020] Das Trägermedium, das vorzugsweise in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, besitzt einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 μm in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 μm , und insbesondere Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 μm und nicht mehr als 1 μm nehmen ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 μm und nicht weniger als 10 μm nehmen ein Porenvolumen von weniger als 0,05 ml/g ein. Um die mechanische Stärke des Katalysators zu steigern, ist es vorzuziehen, dass er einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 μm , insbesondere 0,05 bis 0,5 μm besitzt, aber keinen anderen Spitzenwert in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 μm und dass Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 μm und nicht mehr als 1 μm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g, insbesondere 0,05 bis 0,3 ml/g einnehmen, und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 μm und nicht mehr als 10 μm ein Porenvolumen von unter 0,05 ml/g, insbesondere unter 0,02 ml/g einnehmen.

[0021] Die Porenverteilung kann mittels eines Quecksilber-Injektionsverfahrens gemessen werden, in welchem vorausgesetzt wird, dass der Kontaktwinkel von Quecksilber 140° ist, dass die Oberflächenspannung 480 Dyn/cm beträgt und dass alle Poren zylindrisch sind. Dass die Porengrößenverteilung einen Spitzenwert hat, bedeutet, dass eine sogenannte Porenverteilungskurve, die man durch Erstellen eines Differentialwertes von kumulativem Porenvolumen durch Abgleichung der Porendurchmesser gegeneinander erhält, einen klaren Optimalwert erreicht.

[0022] Das Trägermedium ist kein Pulver, sondern von geformter Art und es ist einfach, ein Trägermedium von 0,5 bis 20 mm Größe zu erhalten. Gewöhnlich werden vorzugsweise Partikel verwendet, die eine Größe (Länge des Querschnitts) von 0,2 bis 50 mm, insbesondere 0,5 bis 20 mm haben. Der Aluminiumoxidteil und der Zirkoniumdioxidteil sind im Trägermedium als Partikel von 0,01 bis 100 μm enthalten. Ein derartiges Trägermedium kann durch Verkneten des oben genannten Zirkoniumdioxidpulver und Aluminiumoxidpulver miteinander und Formen der Mischung, hergestellt werden. Jene in anderen Verfahrensweisen hergestellten Trägermedien können verwendet werden, sofern sie die vorher festgelegte Porenstruktur besitzen.

[0023] Zum Verkneten kann eine Knetmaschine, die allgemein zur Herstellung eines Katalysators gebraucht wird, verwendet werden. Ein Verfahren, bei dem die unbearbeiteten Materialien in die Knetmaschine gelegt werden, Wasser hinzugefügt wird und mit einem Blattrührer vermischt werden, kann gewöhnlich vorzugsweise verwendet werden. Es gibt allerdings keine besonderen Auflagen in bezug auf die Reihenfolge des Hinzufügens der Materialien und des Wassers. Beim Verkneten wird gewöhnlich Wasser hinzugefügt. Jedoch ist das Hinzufügen von Wasser nicht immer nötig sofern das unbearbeitete Pulver in Breiform ist. Die hinzugefügte Flüssigkeit kann ein organisches Lösungsmittel sein wie Ethanol, Isopropanol, Aceton, Methyläthylketon und Methylisobutylketon. Die Temperatur und die Dauer des Verknetens kann verschieden sein und hängt von dem Zirkoniumdioxidpulver und dem Aluminiumoxidpulver ab, die unbearbeitet verwendet werden. Jedoch gibt es bei diesen Bedingungen keine besonderen Auflagen sofern sich aus den Bedingungen eine vorteilhafte Porenstruktur ergibt. Ebenso kann innerhalb der Bandbreite, in der die Eigenschaften des Katalysators der vorliegenden Erfindung enthalten sind, das Verkneten mit Zusatz von Säure wie Salpetersäure, eine Base wie Ammonium, einer organischen Verbindung, einem Bindemittel, einer Keramikfaser, einem grenzflächenaktiven Stoff, Zeolite, oder Ähnlichem, ausgeführt werden.

[0024] Das Formen nach dem Verkneten kann nach einem Formungsverfahren ausgeführt werden, das generell bei der Herstellung eines Katalysators verwendet wird. Insbesondere da jede gewünschte Form wie Kugelchenform und Wabenform effizient ausgeführt werden kann, kann Extrusionsformen mit einem Schraubextruder vorzugsweise verwendet werden. Die Größe des geformten Materials ist nicht im Besonderen begrenzt. Gewöhnlich wird es allerdings so geformt, dass es einen Längenquerschnitt von 0,5 bis 20 mm besitzt. Im Fall von zylindrischen Kugelchen zum Beispiel, können gewöhnlich leicht derartige gewonnen werden, welche einen Durchmesser von ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 mm und eine Länge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 15 mm besitzen.

[0025] Nach der Formung wird die Calcinierung in Gasatmosphäre wie Luft oder Stickstoff ausgeführt. Vorzugsweise wird die Calcinierung auch zu dem Zweck ausgeführt, dass durch die Calcinierung eine Schwefelkomponente auf dem Trägermedium gelagert wird, da dies den Prozess einfach macht.

[Lagern der Schwefelkomponente]

[0026] Eine Schwefelkomponente kann durch Kontaktieren einer Schwefelverbindung mit dem Träger gefolgt von einer Wärmebehandlung an einem Trägermedium gelagert werden. Als Schwefelverbindung können zum Beispiel Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, schweflige Säure, Ammoniumsulfid und Thionylchlorid angeführt werden. Ammoniumsulfat und Ammoniumsulfid sind vorzuziehen, da sie eine weniger korrodierende Wirkung auf die Produktionsvorrichtung haben. Die Schwefelverbindung kann in ihrer unbearbeiteten Form oder als Lösung, wie eine wässrige Lösung, verwendet werden. Die Schwefelverbindung kann fest oder flüssig sein und es gibt keine bestimmten Auflagen im Hinblick auf die Konzentration der Lösungen, so dass sie mit Bezug auf die Menge der Lösung, welche zum Verkneten oder ähnlichem gebraucht wird, zusammengestellt werden kann. Die Menge der hinzuzufügenden Schwefelverbindung ist vorzugsweise so, dass die Schwefelmenge in dem am Ende gewonnenen festen Säurekatalysator 0,2 bis 10%, insbesondere 1 bis 10% des Gewichts einnimmt.

[0027] Vorzugsweise wird die Schwefelverbindung gleichzeitig mit der Herstellung des Trägermediums auf einem Träger gelagert. Der Katalysator der Erfindung kann durch Verkneten von Zirkoniumdioxidpulver, Aluminiumoxidpulver, und der Schwefelverbindung, Calcinierung und Formen der daraus resultierenden Mischung, hergestellt werden. Beim Verkneten und Formen kann in derselben Weise wie bei der Herstellung des Trägermediums verfahren werden. Im Hinblick auf die Katalysatorenergie ist das Gewicht der Schwefelverbindung vorzugsweise 3 bis 40%, insbesondere 10 bis 30% des Gewichts, auf dem Gesamtgewicht vor der Calcinierung basierend. Die Calcinierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur ausgeführt, bei welcher man eine tetragonale Kristallstruktur von Zirkoniumoxid erhält. Diese Struktur kann durch Röntgenstrahlbrechung bei welcher CuK_α Strahlen verwendet werden, gefestigt werden, insbesondere bei einer Spitzenröntgenstrahlbrechung von $2\theta=28.2^\circ$ und $2\theta=30.2^\circ$ (nachfolgend, abgekürzt als "S28.2/S30.2 Verhältnis"; hier bezeichnet S28.2 den Spitzenbereich von tetragonalen Kristallen von Zirkoniumdioxid bei $2\theta=28.2^\circ$ während S30.2 den Spitzenbereich von tetragonalen Kristallen von Zirkoniumdioxid bei $2\theta=30.2^\circ$ bezeichnet) weniger als 1,0 oder weniger, vorzugsweise 0,05 oder weniger beträgt. Das Vorhandensein von substantiell nicht monoklinen Kristallstrukturen wirkt sich in einer höheren Katalysatorenergie aus.

[0028] Wenn pseudoböhmite Aluminiumoxid als Aluminiumoxidpulver verwendet wird, beträgt die Temperatur bei der Calcinierung vorzugsweise 450 bis 800°C, genauer 500 bis 800°C, und insbesondere 600 bis 800°C und die Dauer vorzugsweise 0,1 bis 20 Stunden. Eine zu hohe Calcinierungstemperatur ist nicht erwünscht, da sich die Proportion des monoklinen Kristalls in der Kristallstruktur des Zirkoniumoxids vergrößert und das S28.2/S30.2 Verhältnis 1 überschreiten kann und sich daraus eine Abnahme der Katalysatorenergie ergibt. Eine zu niedrige Calcinierungstemperatur ist auch nicht erwünscht, da das Zirkoniumoxid nicht kristallisiert wird und sich daraus eine Abnahme der Katalysatorenergie ergibt.

[0029] Im Fall wenn ein Trägermedium und dann eine Schwefelkomponente zum Lagern am Trägermedium hergestellt wird, kann die schwefelhaltige Verbindung in jeder beliebigen Form, zu Beispiel als Gas oder wässrige Lösung verwendet werden, sofern sie in ausreichendem Kontakt mit dem Trägermedium gebracht werden kann. Jedoch ist sie vorzugsweise aufgrund der einfacheren Handhabung in flüssiger Form. Es gibt keine bestimmten Auflagen zum Kontaktierungsverfahren. Jedoch wird vorzugsweise ein Imprägnationsverfahren durch Sprühen, Eintauchen etc. und ein Verfahren, in welchem sie gasförmig hinzugegeben wird und eine Katalysatorschicht passiert, verwendet. Nachdem das Trägermedium in Kontakt mit der Schwefelverbindung gebracht wurde, wird das Trägermedium bei einer Temperatur von höher als 300°C aber niedriger als 800°C, vorzugsweise höher als 400°C aber niedriger als 800°C calciniert, mit dem Ziel, einen festen Säurekatalysator, zu erhalten. Die Calcinierungsdauer beträgt gewöhnlich 0,5 bis 10 Stunden.

[Verwendeter Katalysator]

[0030] In der vorliegenden Erfindung kann als Trägermedium ein bereits verwendeter fester Säurekatalysator mit verminderter Energie verwendet werden. Der feste Säurekatalysator umfasst vor dem Gebrauch ein Trägermedium, das aus einem Zirkoniumdioxidteil, welches eine tetragonale Kristallstruktur besitzt, besteht, einen Aluminiumoxidteil und eine Schwefelkomponente, die auf dem Träger gelagert ist. Vorzugsweise besteht das Trägermedium, das aus einem Zirkoniumdioxidteil, welches eine tetragonale Kristallstruktur besitzt und aus einem Aluminiumoxidteil besteht, sogar nach dem Gebrauch. Abhängig von den Bedingungen, unter welchen

das Trägermedium verwendet wird, gibt es den Fall, dass es keine Schwefelkomponente enthält.

[0031] Der feste Säurekatalysator wird vorzugsweise durch Verkneten von Zirkoniumdioxidpulver, Aluminiumoxidpulver und einer Schwefelverbindung, Formen und Calcinierung hergestellt. In diesem Fall kann das Verkneten und Formen auf dieselbe Weise wie die Herstellung des Trägermediums, welche oben beschrieben wurde, erfolgen. In diesem Fall ist es im Hinblick auf die Katalysatorenergie vorzuziehen, dass das Gewicht der Schwefelverbindung 3 bis 40% des Gewichts, insbesondere 10 bis 30% des Gewichts, auf dem Gesamtgewicht vor der Calcinierung basierend, beträgt. Die Calcinierung wird bei einer Temperatur ausgeführt, bei welcher man Zirkoniumoxid, welches eine tetragonale Kristallstruktur besitzt, gewinnen kann.

[Fester Säurekatalysator]

[0032] Der feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator, der ein Trägermedium umfasst, zusammengesetzt aus einem Teil Zirkoniumdioxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat (nachfolgend nur "Zirkoniumdioxidteil" genannt) und aus einem Teil Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidoxid (nachfolgend nur "Aluminiumoxidteil" genannt) und aus einer Schwefelkomponente, die am Trägermedium gelagert ist, und einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 µm in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 µm, insbesondere Poren mit einem Porendurchmesser von weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g einnehmen und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm ein Porenvolumen von unter 0,05 ml/g einnehmen. Die Porenstruktur des Katalysators kann auf dieselbe Weise wie bei dem Trägermedium gemessen werden und die Porenstruktur mit einem Porendurchmesser von 0,05 µm oder mehr ist substantiell vor der Lagerung der Schwefelkomponente dieselbe. Insbesondere wird es, um die mechanische Stärke des Katalysators zu verstärken, bevorzugt, dass er einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 µm, insbesondere 0,05 bis 0,5 µm, aber keinen anderen Spitzenwert in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 µm besitzt, und dass Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g einnehmen und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm ein Porenvolumen von unter 0,05 ml/g, insbesondere weniger als 0,02 ml/g einnehmen.

[0033] Die Verteilung von Poren mit einem Porendurchmesser von nicht mehr als 0,05 µm kann durch ein Stickstoffadsorptionsverfahren oder ähnlichem gemessen werden. In diesem Bereich besitzen die Poren vorzugsweise einen durchschnittlichen Porendurchmesser, der mit der Größe der Zielreaktionsverbindung und gewöhnlich von 20 bis 200 Å, insbesondere von 30 bis 120 Å, übereinstimmt. Die Kristallstruktur des Zirkoniumdioxidteils im Katalysator hat ein S28.2/S30.2 Verhältnis von nicht mehr als 1,0, insbesondere nicht mehr als 0,05. Das Vorhandensein von vorwiegend nicht monoklinen Strukturen sorgt für eine höhere Katalysatorenergie. Der feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung kann einen höheren Säuregehalt als 100%ige Schwefelsäure besitzen (Hammettsche Aziditätsfunktion H_0 ist -11.93).

[0034] Es ist eher vorzuziehen, dass das Gewicht des Aluminiumoxidteils beim Gesamtgewicht des Aluminiumoxidteils und des Zirkoniumdioxidteils im Katalysator 5 bis 90%, genauer 5 bis 50%, und insbesondere 10 bis 40% des Gewichts beträgt. Unter diesem Bereich ist die mechanische Stärke des Katalysators gemindert und Zirkoniumdioxid ist schwer zu stabilisieren. Ab diesem Bereich wird die Katalysatorenergie relativ gemindert. Das Gesamtgewicht des Zirkoniumdioxidteils und des Aluminiumoxidteils des Katalysators beträgt vorzugsweise nicht weniger als 70% des Gewichts, insbesondere nicht weniger als 80% des Gewichts im Hinblick auf die Katalysatorenergie und die Stärke eines geformten Materials.

[0035] Der feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung, kann, vorzugsweise Metallkomponenten enthalten, die aus den Gruppen 8, 9, oder 10 ausgewählt werden, wenn er, falls erwünscht, in Konversionsreaktionen wie der Isomerisierung verwendet wird. Als Metallkomponenten, ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 oder 10 können passend für den Katalysator der vorliegenden Erfindung Platin, Palladium, Ruthenium, Nickel, etc. verwendet werden. Vorzugsweise werden sie, verglichen mit der Verwendung des reinen Metalls, in Form von Verbindungen verwendet. Die Metallverbindungen können entweder als Anhydrid oder als Hydrat verwendet werden. Des Weiteren können die Metallverbindungen einzeln oder in einer Mischung von zweien oder mehreren verwendet werden. Bezüglich der Menge der Metallverbindungen wird vorzugsweise soviel hinzugefügt, dass die Gesamtmenge der Elemente der Gruppe 8, 9, oder 10 im festen Säurekatalysator 0,05 bis 10%, insbesondere 0,1 bis 5% des Gewichts beträgt.

[0036] Es gibt keine besonderen Auflagen für das Verfahren des Lagerns der Metallkomponente. Jedoch können vorzugsweise ein Imprägnationsverfahren wie Sprühen, Eintauchen, ein Ionenaustauschverfahren etc. verwendet werden. Der oben erwähnte gelagerte Katalysator wird in einer Gasatmosphäre wie Luft oder Stick-

stoff bei einer Temperatur von 300 bis 700°C für 0,1 bis 20 Stunden calciniert, um die Energie des Katalysators zu steigern.

[0037] Der Katalysator der vorliegenden Erfindung ist kein Pulver sondern eine geformte Form, so dass ein Katalysator von 0,5 bis 20 mm Größe einfach gewonnen werden kann. Gewöhnlich wird der Katalysator mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,2 bis 50 mm, insbesondere 0,5 bis 20 mm verwendet.

[0038] Die mechanische Stärke des Katalysators, als eine Stärke der Seitenoberflächen-Brechungsstärke eines zylindrischen Kügelchens von 1,5 mm Durchmesser gewonnen beträgt nicht weniger als 2 kg, genauer nicht weniger als 3 kg, vorzugsweise 4 bis 20 kg. Der geformte feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung behält seine Form nach dem Hineingeben in Wasser bei. Kügelchen, die ihre Form im Wasser nicht beibehalten, verursachen Pulverisierung und Zerfallen während des Lagerns in der Herstellung eines Katalysators oder während der katalytischen Reaktionen, was eine Abnahme des Ertrags oder Probleme im weiteren Vorgehen verursacht, so dass derartige Kügelchen in der Praxis unerwünscht sind.

[Säure-katalysierte Reaktion]

[0039] Die Säure-katalysierte Reaktion, für welche der feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung anwendbar ist, beinhaltet jene konventionellen Säure-katalysierte Reaktionen mit Lewis-Säurekatalysatoren, typische Aluminiumchloridbasen-Katalysatoren oder Brønsted-Säurekatalysatoren, typischerweise schwefelige Säure. Beispiele derartiger Reaktionen beinhalten verschiedene Reaktionen wie Isomerisierung, Disproportionierung, Nitrierung, Zerlegung, Alkylation, Veresterung und Polymerisation. Genauer gesagt kann der Katalysator der vorliegenden Erfindung in Veresterungsreaktionen von Methacrylsäure etc., Zerlegungsreaktionen von Cumolhydroperoxid, Alkylationsreaktion von Phenol, ringöffnenden Polymerisationsreaktion von Tetrahydrofuran, Disproportionierungsreaktion von Flonen, oxidativen Paarreaktionen von Methan, etc, verwendet werden. Er kann insbesondere vorzugsweise in Konversionsreaktionen wie Isomerisierung, Zerlegung, Acylierung, Ätherbildung und Veresterung verwendet werden. Das Hauptreaktionsziel beinhaltet Kohlenwasserstoff, das heißt Kohlenwasserstoff und Ableitungen des Kohlenwasserstoffs, wie Ableitungen durch Anlagerung von Substituentengruppen an Kohlenwasserstoff, insbesondere Kohlenwasserstoff oder Sauerstoff enthaltende Kohlenwasserstoffverbindungen. Insbesondere wird der Katalysator der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in Konversionsreaktionen von Kohlenwasserstoff verwendet. Beispiele der Konversionsreaktion beinhalten Isomerisierung, Zerlegung, Acylierung, Ätherbildung und Alkylation, etc.

[0040] Das Ziel der Isomerisierung ist vorzugsweise, dass Kohlenwasserstoff in einer Petroleumfraktion einen Siedepunkt im Bereich von ungefähr -20°C to 150°C besitzt. Insbesondere wird der Katalysator der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in einer Reaktion, in welcher geradkettiges Paraffin zu verzweigtem Paraffin isomerisiert wird, verwendet, oder eine Olefin- oder eine aromatische Verbindung hydriert wird, um nichtzyklisches oder zyklisches Paraffin zu bilden, und dann weiterhin isomerisiert wird. Für die Isomerisierung von Kohlenstoffverbindungen, liegt eine vorteilhafte Temperatur im Bereich von 100 bis 300°C, insbesondere von 120 bis 240°C, ein vorteilhafter Druck liegt im Bereich von 1 bis 50 kgf/cm², ein vorteilhaftes LHSV liegt im Bereich von 0,2 bis 10/hr, und ein vorteilhaftes hydriertes/unbearbeitetes Material-Verhältnis liegt im Bereich von 0,2 bis 10 mol/mol.

[Behandlung in oxidierender Atmosphäre]

[0041] Die Katalysatorenergie des Katalysators der vorliegenden Erfindung kann vor oder nach der Verwendung durch eine Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre gesteigert werden. Gewöhnlich wird die Wärmebehandlung bei 300 bis 500°C in einer Atmosphäre, in welcher Sauerstoff existiert, wie zum Beispiel Luft, ausgeführt. Der Sauerstoffgehalt beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50% des Volumens, insbesondere 1 bis 30% des Gewichts. Mischungen von Stickstoff und Sauerstoff und Stickstoff und Luft, Luft etc., können vorzugsweise verwendet werden. Insbesondere werden eine Behandlungstemperatur von 350 bis 480°C und eine Behandlungszeit von 0,1 bis 100 Stunden bevorzugt. Der Behandlungsdruck kann verminderter Druck, atmosphärischer Druck und superatmosphärischer Druck sein. Die Behandlung bei atmosphärischem Druck ist passend und zu bevorzugen. Da man der Ansicht ist, dass die Behandlung in einer oxidierenden Atmosphäre den Katalysator trocknet und das aufgenommene Material und die angelagerten Sedimente zur Aktivierung des Katalysators oxidiert und wieder ablöst, ist es zu bevorzugen, dass die verwendete Luft eine reduzierte Menge von Fremdstoffen wie Feuchtigkeit enthält, insbesondere vor der Verwendung des Katalysators. Genauer gesagt kann vorzugsweise eine entfeuchtete Atmosphäre, in welcher der relative Feuchtigkeitsgehalt bei 20°C zu nicht höher als 5°C vermindert wurde, verwendet werden. Falls die Behandlungstemperatur zu hoch ist, verändern sich die Eigenschaften des Katalysators, während sich eine zu niedrige Behandlungstemperatur in ei-

ner unzureichenden Trocknung des Katalysators auswirkt. In beiden Fällen nimmt die Energie des Katalysators ab. Diese Behandlung ist effektiv für den Katalysator, der für eine Zeitspanne von 1 Tag, insbesondere nicht kürzer als 10 Tage nach der im Laufe der Herstellung des Katalysators durchgeführten Wärmebehandlung wie Calcinierung an der Luft gelassen wird, oder des Katalysators, der in Säure-katalysierte Reaktionen verwendet wird. Wenn die Behandlung in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre (in einem Luftstrom, der keinen Sauerstoff enthält) durchgeführt wird, nimmt die Energie des Katalysators ebenfalls ab.

[0042] Nach der Behandlung in einer oxidierenden Atmosphäre muss die Aufnahme von Feuchtigkeit in den Katalysator vermieden werden. Zu diesem Zweck wird die Behandlung vorzugsweise ausgeführt, nachdem der Katalysator in eine Reaktionsvorrichtung oder einen Reaktor eingeführt wurde und die zu erzielende Säure-katalysierte Reaktion ohne substantiell Luft zuzuführen, begonnen wird. Wenn die zu erzielende Säure-katalysierte Reaktion in einer reduzierenden Atmosphäre wie Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird, sollte die Reaktion vorzugsweise nicht eher begonnen werden, als dass die Atmosphäre durch eine inaktive Atmosphäre wie inertes Gas, zum Beispiel Stickstoffgas oder Edelgas wie Argon, ersetzt werden kann. Es sollte angemerkt werden, dass seine Aktivität nicht viel abnimmt, wenn der Katalysator für eine Zeitspanne von ungefähr 1 Tag der Luft ausgesetzt wird, im Falle einer Kleinversuchsreaktionsvorrichtung kann die Behandlung in oxidierender Atmosphäre außerhalb des Reaktionsgefäßes durchgeführt werden, und daraufhin wird der Katalysator in das Reaktionsgefäß eingeführt.

[0043] Die Behandlung in der oben genannten oxidierenden Atmosphäre kann zur Regenerierung des Katalysators, dessen Energie nach der Verwendung in einer Reaktionsvorrichtung oder einem Reaktor vermindert ist, herangezogen werden. Insbesondere wenn eine kohlenstoffhaltige Substanz wie zum Beispiel "Koks" am Katalysator angelagert ist, wird die Konzentration von Sauerstoff vorzugsweise an 0,1 bis 20% des Volumens, insbesondere an 0,2 bis 5% des Volumens angepasst, so dass die kohlenstoffhaltige Substanz nicht abrupt oxidiert wird.

Beispiele

[0044] Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele genauer erläutert.

[0045] In diesen Beispielen erfolgen die Messungsverfahren und ähnliches wie unten beschrieben.

[Verfahren zur Messung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers von zusammengeballten Partikeln]

[0046] Die Messung wurde mittels eines Feuchtemessverfahren unter Verwendung eines MICROTRAC Partikelgrößenanalytikers, hergestellt von Nikkiso Co., Ltd, durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird Pulver in Wasser aufgelöst, ein ausstrahlender Laserstrahl wird durch eine Gruppe von zusammengeballten, umherschwimmenden Partikeln geschickt und die Partikelgrößenanalyse wird vom Streulicht ausgehend abgeleitet.

[Verfahren zur Messung des Achsenverhältnisses]

[0047] Pulver wurde unter einem Transmissionselektronenmikroskop H-9000UHR, hergestellt von Hitachi Ltd., beobachtet und 10 Partikel wurden stichprobenartig von im Feld vorhandenen Partikeln isoliert, die oberen und unteren Achsen eben dieser Partikel wurden bestimmt und davon ausgehend wurde ein Durchschnittswert berechnet.

[Verfahren zur Messung der Porenverteilung]

[0048] Der Bereich des Porendurchmessers von 0,05 bis 10 µm wurde durch ein Quecksilberinjektionsverfahren unter Verwendung eines AutoPoren 9200 Typanalytikers, hergestellt von Micromeritics Co, gemessen. Der Bereich eines Porendurchmessers von 0,05 µm oder weniger wurde durch ein Stickstoffadsorptionsverfahren unter Verwendung eines ASAP2400 Typanalytikers, hergestellt von Micromeritics Co., gemessen.

[Wasserstabilitätstest]

[0049] 50 zylindrische Kügelchen von 1.5 mm Durchmesser und 5 mm Länge, stichprobenartig ausgewählt, wurden in 10 ml Wasser mit Raumtemperatur getaucht und 15 min stehen gelassen und Veränderungen der Form der Kügelchen wurden untersucht. Wenn die Form beibehalten wurde, bedeutet das, dass alle 50 Kügelchen ihre Form vor dem Eintauchen in Wasser ohne Pulverisierung oder Zerfallen beibehalten.

[Verfahren zur Messung der durchschnittlichen Zerfallsstärke]

[0050] Die Seitenoberflächenzerfallsstärke einer Stichprobe, die zylindrisch extrusionsgeformt, getrocknet und calciniert wurde, wurde unter Verwendung einer TH-203CP Pillenzerfallsstärkemessvorrichtung, hergestellt von Toyama Sangyo Co, Ltd., gemessen. Die verwendete Messstichprobe besaß eine etwa zylindrische Form mit einem Durchmesser von 4,5 mm. Der Vorgang des Vorbereitens einer Stichprobe zur Messung der Mitte einer Seitenoberfläche der zylindrischen Oberfläche und die Ausführung der Messung wurden 20 Mal wiederholt und daraus wurde ein Durchschnittswert berechnet.

[Verfahren zur Berechnung des S28.2/S30.2 Verhältnisses]

[0051] Spitzenwerte von tetragonalen Kristallen und monoklinen Kristallen von Zirkoniumdioxid wurden von einem Röntgenstrahlbeugungsdiagramm separiert, und ein Verhältnis des Spitzenbereichs von monoklinem Zirkoniumdioxid bei $2\theta=28,2^\circ$ zum Spitzenbereich von tetragonalem Zirkoniumdioxid bei $2\theta=30,2^\circ$ wurde berechnet. Wenn das S28.2/S30.2 Verhältnis nicht mehr als 0,02 betrug, war das monokline Kristall unklar und nicht zu ermitteln. Das Röntgenstrahlbeugungsdiagramm wurde unter folgenden Bedingungen berechnet. Großwinkliger Röntgenstrahlmessvorrichtung; RAD-1C hergestellt von Rigaku Denki Co., Ltd. Horizontalgoniometer
Röntgenstrahlröhre; geschlossener Röhrentyp Cu-Röhre (Ausgangsenergie 30 kV-20 mA, Wellenlänge 1,5406Å)

Messbereich (2θ);	3-90°
Vorgehensbreite;	0,02°
Abtastgeschwindigkeit;	4°/min
Spaltbreite;	Divergierungsspalt (DS)=1° Streuungsspalt (SS)=1° Aufnahmespalt (RS)=0,33 mm

Glättende Bedingungen; Savitzky, Golay's 15 Punkte gewichtetes Glättungsverfahren
Spitzenwertseparation angewendet auf Bereich (2θ); 26,5 bis 32,5°
Separation der Zielspitzennummer; 4 (Monokliner Kristall 2, tetragonaler Kristall 1, amorpher 1)
Kristallartenverhältnisberechnung angewendet auf den Spitzenwert;
Monoklin; $2\theta=28,2^\circ$ ($d=3,163$, $hkl=111$)
Tetragonal; $2\theta=30,2^\circ$ ($d=2,960$, $hkl=111$)

[Katalysator A]

[0052] Von kommerziell verfügbarem trockenen Zirkoniumdioxidhydratpräparaten wurde ein Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1,2 µm wie das Zirkoniumdioxidpulver verwendet. Von ebenfalls kommerziell verfügbarem Aluminiumoxidhydratpulvern (Pseudoböhmit) wurde Aluminiumoxidpulver mit einer faserigen Partikelform verwendet. Das Aluminiumoxidpulver besaß ein Achsenverhältnis von 58, einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 10 µm. Es wurden 1200 g des Zirkoniumdioxidpulvers, 800 g des Aluminiumoxidpulvers und überdies 383 g Ammoniumsulfat hinzugegeben und diese wurden 45 Minuten in einer Knetmaschine mit einem Rührblatt mit der Hinzufügung von Wasser verknetet. Das resultierende verknetete Produkt wurde durch eine Strangpresse mit einer Kreisöffnung von 1,6 mm Durchmesser gepresst, um es zu zylindrischen Kügelchen zu formen, welche bei 110°C getrocknet wurden, um trockene Kügelchen zu erhalten. Die trockenen Kügelchen wurden auf ihre Wasserstabilität geprüft. Das Ergebnis war, dass alle Kügelchen ohne Zerfallen oder Pulverisierung ihre vorherige Form beibehielten. In der Folge wurden die trockenen Kügelchen bei 650°C für 2 Stunden calciniert, um einen Katalysator zu erhalten. Die Messung der Porenverteilung des Katalysators A nach Poren mit einem Porendurchmesser von 0,05 bis 10 µm enthüllte eine Porenverteilung mit einem klaren Spitzenwert von einem Porendurchmesser von 0,18 µm und keinem anderen klaren Spitzenwert. Die Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm nahmen 0,18 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm nahmen 0,01 ml/g oder weniger ein. Auch die Messung der Porenverteilung von Poren mit einem Porendurchmesser von nicht mehr als 500 Å zeigte einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 50 Å an.

[0053] Der geformte Katalysator A war in einer zylindrischen Form mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm und einer durchschnittlichen Länge von 5 mm und im Wasserstabilitätstest wurde enthüllt, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten. Es wurde ebenfalls enthüllt, dass ihre durchschnittliche Zerfallsstärke bei 4,5 kg lag. Das S28.2/S30.2 Verhältnis des Katalysators A war bei 0,04 und es bestanden substantiell keine monoklinen Strukturen.

[Katalysator B]

[0054] Von kommerziell verfügbaren trockenen Zirkoniumdioxidhydratpräparationen wurde ein Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 15 µm wie Zirkoniumdioxidpulver verwendet. Auch von kommerziell verfügbaren Aluminiumoxidhydratpulvern (Pseudoböhmite) wurde Aluminiumoxidpulver mit einer plattenartigen Form verwendet. Das Aluminiumoxidpulver besaß ein Achsenverhältnis von 2, einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 20 µm. Katalysator B wurde auf dieselbe Herstellungsweise wie Katalysator A gewonnen, außer dass bei jenem Zirkoniumdioxidpulver und Aluminiumoxid-Pulver verwendet wurde. Die hergestellten Kügelchen wurden auf ihre Wasserstabilität getestet und es wurde enthüllt, dass alle Kügelchen pulverisiert wurden.

[0055] Die Messung der Porenverteilung des Katalysators B nach Poren mit einem Porendurchmesser von 0,05 bis 10 µm enthüllte eine Porenverteilung mit einem klaren Spitzenwert bei einem Porendurchmesser von 1,7 µm, aber keinen anderen klaren Spitzenwert. Die Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm nahmen 0,07 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über einem 1 µm und nicht mehr als 10 µm nahmen 0,12 ml/g ein. Auch wurde beim Messen der Porenverteilung mit einem Durchmesser von nicht mehr als 500 Å ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 45 Å angezeigt.

[0056] Der geformte Katalysator B mit einer zylindrischen Form besaß einen durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm und eine durchschnittliche Länge von 5 mm und beim Wasserstabilitätstest wurde enthüllt, dass 10 von 50 Kügelchen pulverisiert wurden. Ebenfalls wurde enthüllt, dass seine durchschnittliche Zerfallsstabilität bei 2,8 kg lag. Das S28.2/S30.2 Verhältnis des Katalysators B war 0,04 und es existierten substantiell keine monoklinen Strukturen.

[Katalysator C]

[0057] An 50 g des Katalysators A wurde eine wässrige Lösung von Chloroplatinsäure auf diese Weise sprüh-angalagert, dass die Menge von Platin 0,5% im Katalysator betrug. Nachdem er getrocknet wurde, wurde der Katalysator bei 550°C für 2 Stunden calciniert, um Katalysator C zu erhalten. Die Porenverteilung und Kristallstruktur von Katalysator C waren substantiell dieselben wie bei Katalysator A. Der Wasserstabilitätstest von Katalysator C enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfall oder Pulverisierung beibehielten. Die durchschnittliche Zerfallsstärke lag bei 4,0 kg.

[Katalysator D]

[0058] An 50 g des Katalysators B wurde eine wässrige Lösung von Chloroplatinsäure auf diese Weise sprüh-angalagert, dass die Menge von Platin 0,5% im Katalysator betrug. Nachdem er getrocknet wurde, wurde der Katalysator bei 550°C für 2 Stunden calciniert, um Katalysator D zu erhalten. Die Porenverteilung und Kristallstruktur von Katalysator D waren substantiell dieselben wie bei Katalysator B. Der Wasserstabilitätstest von Katalysator D zeigte, dass 8 von 50 Kügelchen zerfielen oder pulverisiert wurden. Die durchschnittliche Zerfallsstärke lag bei 2,5 kg.

[Katalysatoren E, F]

[0059] Trockenes Zirkoniumdioxidhydratpulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1,2 µm, durch Trocknung von kommerziell verfügbarem Zirkoniumhydroxid gewonnen, wurde als Zirkoniumdioxidpulver verwendet. Es wurde ebenfalls von kommerziell verfügbarem Aluminiumoxidhydratpulver (Pseudoböhmite), Aluminiumoxidpulver mit einer faserigen Partikelform verwendet. Das Aluminiumoxidpulver hatte ein Achsenverhältnis von 58 und einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 10 µm. Es wurden 1500 g des Zirkoniumdioxidpulvers, 500 g des Aluminiumoxidpulvers und überdies 383 g Ammoniumsulfate hinzugegeben und diese wurden 45 Minuten lang in einer Knetmaschine mit einem Blattrührer unter Hinzugabe von Wasser verknetet. Das resultierende verknetete Produkt wurde durch eine Strangpresse mit einer Kreisöffnung von 1,6 mm Durchmesser gepresst und bei 110°C getrocknet, um trockene Kügelchen zu erhalten. Die trockenen Kügelchen wurden auf ihre Wasserstabilität getestet. Das Ergebnis war, dass keine der Kügelchen zerfielen oder pulverisiert wurden und ihre vorherige Form beibehielten. In der Folge wurden die trockenen Kügelchen bei 650°C für 2 Stunden calciniert, um Katalysator E zu erhalten, welcher einen Katalysator aus einem aus Zirkoniumdioxid geformten Material mit einer Schwefelkomponente darstellte.

[0060] Die Messung der Porenverteilung des Katalysators E nach Poren mit einem Porendurchmesser von

0,05 bis 10 µm enthüllte eine Porenverteilung mit einem klaren Spitzenwert bei einem Porendurchmesser von 0,22 µm, aber keinem anderen klaren Spitzenwert. Die Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm nahmen 0,18 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm nahmen 0,01 ml/g ein. Auch die Messung der Porenverteilung von Poren mit einem Porendurchmesser von nicht mehr als 500 Å zeigten einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 48 Å.

[0061] Der geformte Katalysator E hatte eine zylindrische Form mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm und einer durchschnittlichen Länge von 5 mm und der Wasserstabilitätstest enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten. Es wurde auch enthüllt, dass ihre durchschnittliche Zerfallsstärke bei 3,5 kg lag. Das S28.2/S30.2 Verhältnis des Katalysators E war 0,05 und es existierten substantiell keine monoklinen Strukturen.

[0062] Zu 50 g des Katalysators E wurden 125 ml einer wässrigen Lösung von Chloroplatinsäure hinzugefügt, so dass die Menge von Platin 0,5% im Katalysator betrug. Nachdem er getrocknet wurde, wurde der Katalysator bei 550°C für 2 Stunden calciniert, um Katalysator F zu erhalten. Die Porenverteilung und Kristallstruktur von Katalysator F waren substantiell dieselben wie bei Katalysator E. Der Wasserstabilitätstest von Katalysator F enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten. Die durchschnittliche Zerfallsstärke lag bei 3,3 kg.

[Katalysator G]

[0063] Von kommerziell verfügbarem trockenen Zirkoniumdioxidhydratpräparaten wurde ein Pulver mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1,2 µm als Zirkoniumdioxidpulver verwendet. Es wurde ebenfalls von kommerziell verfügbarem Aluminiumoxidhydratpulver (Pseudoböhmite), Aluminiumoxidpulver mit einer faserigen Partikelform verwendet. Das Aluminiumoxidpulver hatte ein Achsenverhältnis von 58 und einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 10 µm. Es wurde zu 300 g des Zirkoniumdioxidpulvers 300 g des Aluminiumoxidpulvers hinzugegeben und diese wurden 2 Stunden lang in einer Knetmaschine mit einem Blattrührer unter Hinzugabe von Wasser verknetet. Das resultierende verknetete Produkt wurde durch eine Strangpresse mit einer Kreisöffnung von 1,6 mm Durchmesser gepresst, um zylindrische Kügelchen zu formen, welche bei 110°C getrocknet wurden, um trockene Kügelchen zu erhalten. In der Folge wurden die trockenen Kügelchen bei 650°C für 2 Stunden calciniert um Katalysator G zu erhalten.

[0064] Die Messung der Porenverteilung des Trägermediums G nach Poren mit einem Porendurchmesser von 0,05 bis 10 µm enthüllte eine Porenverteilung, die einen klaren Spitzenwert bei einem Porendurchmesser von 0,25 µm, aber keinen anderen Spitzenwert hatte. Die Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm nahmen 0,20 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm nahmen nicht mehr als 0,01 ml/g ein. Die Messung der Porenverteilung von Poren mit einem Porendurchmesser von nicht mehr als 500 Å zeigte einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 65 Å an.

[0065] Das geformte Trägermedium G hatte eine zylindrische Form mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm und einer durchschnittlichen Länge von 5 mm und der Wasserstabilitätstest enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten. Es wurde auch enthüllt, dass die durchschnittliche Zerfallsstärke bei 4,8 kg lag. Das S28.2/S30.2 Verhältnis des Trägermediums G war nicht höher als 0,02 und es existierten substantiell keine monoklinen Strukturen.

[0066] Zum Trägermedium G wurden 125 ml einer wässrigen Lösung von Chloroplatinsäure hinzugefügt, so dass die Menge von Platin im Katalysator 0,5% betrug. Nachdem es getrocknet worden war, wurden 125 ml einer Wasserlösung von 0,5 mol/l schwefeliger Säure hinzugefügt, und es wurde erneut getrocknet, gefolgt von einer Calciniertung des Katalysators bei 600°C für 2 Stunden um Katalysator G zu erhalten. Der geformte Katalysator G hatte eine zylindrische Form mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm, einer durchschnittlichen Länge von 5 mm. Das S28.2/S30.2 Verhältnis des Katalysators G betrug nicht mehr als 0,02 und es existierten substantiell keine monoklinen Strukturen.

[0067] Die Messung der Porenverteilung des Katalysators G nach Poren mit einem Porendurchmesser von 0,05 bis 10 µm enthüllte eine Porenverteilung mit einem klaren Spitzenwert bei einem Porendurchmesser von 0,22 µm, aber keinem anderen klaren Spitzenwert. Die Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm nahmen 0,18 ml/g ein und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm nahmen nicht mehr als 0,01 ml/g ein. Auch die Messung der Porenverteilung

von Poren mit einem Porendurchmesser von nicht mehr als 500 Å zeigte einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 60 Å an.

[0068] Der geformte Katalysator G war in der Form eines Zylinders mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 mm und einer durchschnittlichen Länge von 5 mm und der Wasserstabilitätstest enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten. Es wurde auch enthüllt, dass ihre durchschnittliche Zerfallsstärke bei 4,6 kg lag. Das S28.2/S30.2 Verhältnis des Trägermediums G betrug nicht mehr als 0,02 und es existierten substantiell keine monoklinen Strukturen.

[Verminderter Katalysator H]

[0069] 40 g des Katalysators G wurden bei 450°C 24 Stunden lang in einem Wasserstoffstrahl von 10 kg/cm²-G, 600 ml/Minute behandelt, um den verminderten Katalysator H zu erhalten. Die Porenverteilung und Kristallstruktur des verminderten Katalysators H waren substantiell dieselben wie bei Katalysator G. Der Wasserstabilitätstest des verminderten Katalysators H enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten.

[Behandelter Katalysator I]

[0070] 10 g des verminderten Katalysators H wurden bei 550°C 2 Stunden lang in Luft calciniert, um den behandelten Katalysator I zu erhalten. Die Porenverteilung und die Kristallstruktur des behandelten Katalysators I waren substantiell dieselben wie bei Katalysator G. Der Wasserstabilitätstest des behandelten Katalysators I enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten.

[Behandelter Katalysator J]

[0071] Zu 10 g des behandelten Katalysators H wurden 150 ml einer Wasserlösung mit 0,5 mol/l schwefeliger Säure für den Kontakt hinzugefügt und dann wurde die überflüssige wässrige schwefelige Säurelösung durch Filtration entfernt, er wurde getrocknet und bei 550°C für 2 Stunden calciniert, um den behandelten Katalysator J zu erhalten. Die Porenverteilung und die Kristallstruktur des behandelten Katalysators J waren substantiell dieselben wie bei Katalysator G. Der Wasserstabilitätstest des behandelten Katalysators J enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten.

[Behandelter Katalysator K]

[0072] Zu 10 g des verminderten Katalysators H wurden 150 ml einer Wasserlösung mit 0,5 mol/l Ammoniumsulfat für den Kontakt hinzugefügt und dann die überflüssige Wasserammonium-Sulfatlösung durch Filtration entfernt, er wurde getrocknet und bei 550°C 2 Stunden lang calciniert, um den behandelten Katalysator K zu erhalten. Die Porenverteilung und die Kristallstruktur des behandelten Katalysators K waren substantiell dieselben wie bei Katalysator G. Der Wasserstabilitätstest des behandelten Katalysators K enthüllte, dass alle Kügelchen ihre vorherige Form ohne Zerfallen oder Pulverisierung beibehielten.

[Acylierungsreaktion]

[0073] 20,0 g des Katalysators wurden in einem Mörser pulverisiert und durch nicht mehr als 32-Maschenbreite gesiebt, und um die Effizienz des Umrührens zu steigern in einen Autoklaven gegeben und bei 400°C 1 Stunde lang in einer Luftatmosphäre vorbehandelt. Nachfolgend wurde der Inhalt des Autoklaven ohne Kontakt mit Luft einer Stickstoffatmosphäre ausgesetzt, und 225 g Chlorobenzol und 35 g p-Chlorobenzoethylchlorid wurden hinzugefügt, gefolgt von einer Reaktion bei 135°C mit Umrühren. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wurde die Mischung in einer Gaschromatographie analysiert.

[0074] Die Gewinn von Dichlorobenzophenon, acylierte Form, betrug 27%, wenn Katalysator A verwendet wurde, 24%, wenn Katalysator B verwendet wurde und 29%, wenn Katalysator E verwendet wurde. Zum Vergleich wurde die Acylierungsreaktion auf die gleiche Weise wie oben ausgeführt, außer dass Katalysator E verwendet wurde und dass die Vorbehandlung in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt wurde, mit dem Ergebnis, dass der Gewinn von Dichlorobenzophenon 26% betrug.

[n-Hexan Isomerisierungsreaktion 1]

[0075] 4 cc von jedem der Katalysatoren (Katalysatoren C und D) wurden durch 16 bis 24 Mascheneinheiten

granuliert und in einen Festbettstromtypreaktor von 50 cm Länge und 1 cm Innendurchmesser gefüllt und vorbehandelt, gefolgt von einer Isomerisierungsreaktion von n-Hexan. Die Vorbehandlung wurde unter den Bedingungen von einer Temperatur von: 40°C, Druck: atmosphärischer Druck, Atmosphäre: Luft, 1 Stunde lang, ausgeführt. Nachfolgend wurde der Inhalt des Reaktors einer Stickstoffatmosphäre ohne Hinzufügen von Luft und dann Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, bevor die Isomerisierungsreaktion begonnen werden konnte.

[0076] Die Isomerisierungsreaktion von n-Hexan wurde unter den Bedingungen einer Reaktionstemperatur: 200°C, Reaktionsdruck (Messungsdruck): 10 kgf/cm², LHSV=1,5/h und Wasserstoff/Öl Verhältnis (H₂/Öl): 5(mol/mol) ausgeführt.

[0077] Konversionsrate und Selektivität, welche die Energie des Katalysators anzeigen, wurden durch Folgendes unter Verwendung der Konversionsrate in n-Hexan und einem Wert von 2, 2'-Dimethylbutan/nichtzyklischem C6 berechnet und geschätzt.

Konversionsrate zu n-Hexan= $[1 - (\% \text{ des Gewichts von n-Hexan in produziertem Öl} / \% \text{ des Gewichts von n-Hexan in unbearbeitetem Material Öl})] \times 100 (\%)$ 2,2'-Dimethylbutan/nichtzyklisches C6 $-(\% \text{ des Gewichts von 2,2'-Dimethylbutan in produziertem Öl} / \% \text{ des Gewichts im gesamten nichtzyklischen Kohlenwasserstoff mit 6 Kohlenstoffatomen in produziertem Öl}) \times 100 (\%)$

[0078] Die Verbindung an dem Reaktionsrohrauslaß wurde nach 20 Stunden nach Beginn des Ölflusses durch eine Gaschromatographie analysiert, mit dem Ergebnis, dass die Konversionsrate von n-Hexan 88,6% im Fall des Katalysators C und 86,3% im Fall des Katalysators D und der Wert von 2,2'-Dimethylbutan/nichtzyklischen C6 26,2% im Fall von Katalysator C und 20,5% im Fall von Katalysator D betrug.

[n-Hexan Isomerisierungsreaktion 2]

[0079] Unter Verwendung des Katalysators F wurde eine n-Hexan Konversionreaktion ähnlich der oben erwähnten Isomerisierungsreaktion 1 unter den Bedingungen einer Reaktionstemperatur: 180°C, einem Reaktionsdruck (Messungsdruck): 10 kgf/cm², LHSV = 1,5/h, einem Wasserstoff/Öl Verhältnis (H₂/Öl): 5 (mol/mol) mit verschiedenen Vorbehandlungsbedingungen, ausgeführt. Die Verbindung an dem Reaktionsrohrauslaß wurde nach 20 Stunden nach Beginn des Ölflusses durch eine Gaschromatographie für Reaktionen in denen Temperatur, Atmosphäre und Druck der Vorbehandlungsbedingungen verändert werden konnten, analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Temperatur (°C)	Atmosphäre	Druck	Konversion zu n-Hexan (%)	2,2'-Dimethylbutan/nichtzyklisches C6 (%)
400	Luft	Atmosphärischer Druck	86,4	21,0
500	Luft	Atmosphärischer Druck	86,1	20,2
300	Luft	Atmosphärischer Druck	86,0	20,1
300	Luft	Atmosphärischer Druck	86,2	20,5
600	Luft	Atmosphärischer Druck	84,5	15,2
200	Luft	Atmosphärischer Druck	85,0	17,5
400	Stickstoff	Atmosphärischer Druck	85,3	18,5
400	Wasserstoff	Atmosphärischer Druck	20,0	0,5
300	Wasserstoff	10	84,8	16,2

[n-Hexan Isomerisierungsreaktion 3]

[0080] Die Aktivierungsbehandlung des Katalysatoren, der nach der Reaktion deaktiviert worden ist wurde ausgeführt. Katalysator F wurde in der oben erwähnten Isomerisierungsreaktion 2, 100 Stunden lang verwendet, um den Katalysator zu vermindern, Stickstoff anstelle von Wasserstoff verwendend. Der Katalysator wurde in verschiedenen Atmosphären vorbehandelt und eine Veränderung der Energie konnte gemessen werden.

[0081] Wasserstoffatmosphäre, Stickstoffatmosphäre und Stickstoff, welche in 2% des Volumens Sauerstoff enthalten, wurden als Atmosphären verwendet und die Vorbehandlung wurde bei 400°C, 2 Stunden lang ausgeführt. Die Energie wurde durch Ausführung derselben Reaktion wie die oben genannte Isomerisierungsreaktion 2 und die Analyse der Zusammensetzung am Reaktionsrohrauslaß nach 20 Stunden nach Beginn des Ölflusses durch eine Gaschromatographie ermittelt. Tabelle 2 stellt die Ergebnisse dar.

Tabelle 2

Temperatur (°C)	Atmosphäre	Konversion von n-Hexan (%)	2,2'-Dimethylbutan/nichtzyklisch C6 (%)
Deaktivierung	Deaktivierung	<0,1	<0,1
400	2% Sauerstoff + Stickstoff	86,2	20,6
400	100% Stickstoff	<0,1	<0,1
400	100% Wasserstoff	<0,1	<0,1

[n-Heptan Konversionreaktion]

[0082] Ein (1)g des Katalysators geformt in Körner von 16 bis 24 Maschenbreite wurden in einen Festbettstromtypreaktor von 50 cm Länge und 1 cm Innendurchmesser gefüllt und die Reaktion wurde unter den Bedingungen einer Reaktionstemperatur: 200°C, eines Reaktionsdrucks: 4 kg/cm²-G, WHSV: 3,4/h, und einem Wasserstoff/Rohmaterialverhältnis (H₂/Öl): 5 mol/mol ausgeführt. Wie die Vorbehandlung des Katalysators wurde die Reduktion durch Wasserstoff bei 300°C, 1 Stunde lang vor der Konversionsreaktion ausgeführt. Die Konversionsrate, welche die Energie des Katalysators anzeigt, wurde durch Verwendung der Konversionsrate zu n-Heptan wie unten berechnet, ausgewertet.

Konversionsrate zu n-Heptan = $[1 - (\% \text{ des Gewichts von n-Heptan in produziertem Öl} / \% \text{ des Gewichts von n-Heptan in Rohmaterial Öl})] \times 100 (\%)$

[0083] Durch die Analyse der Konversionsrate zu n-Heptan nach 2 Stunden von Beginn der Reaktion durch eine Gaschromatographie, wurde die n-Heptankonversionsenergie ausgewertet. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 3

Katalysator	Konversion zu n-Heptan
G	67%
H	3%
I	10%
J	67%
K	66%

Industrielle Anwendbarkeit

[0084] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen geformten festen Säurekatalysator, der ein Trägermedium mit einer bestimmten Porenstruktur umfasst und der Katalysator kann aufgrund der Existenz einer be-

stimmt Porenstruktur im geformten Katalysator eine ausreichende mechanische Stärke sowie eine sehr hohe Katalysatorenergie besitzen. Da es sich um geformtes Material handelt, kann der Katalysator leicht von den Reaktanten getrennt werden, was die Wiederverwendung des Katalysators möglich macht, ebenso wie es die Rückgewinnung des verwendeten Katalysators möglich macht.

[0085] Der feste Säurekatalysator der vorliegenden Erfindung ist in einer Reihe von Säure-katalysierten Reaktionen wie Isomerisierung, Zerlegung, Alkylation, Veresterung, Acylierung, Ätherbildung und Polymerisierung wirksam.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators umfasst die Schritte:
Herstellen eines Trägermediums, das einen Teil Zirkoniumdioxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat und einen Teil Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydrat enthält und einen Spitzendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 1 µm in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 µm aufweist;
wobei Zirkoniumhydroxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat zusammengeballte Partikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,2 bis 10 µm sind und Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat mit einer Partikelform mit einem Achsenverhältnis von größer als 10 bis 200 miteinander verknetet und geformt werden;
und
Lagern einer Schwefelkomponente auf dem Trägermedium durch Kontaktieren einer schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermedium gefolgt von einer Wärmebehandlung.
2. Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators gemäß Anspruch 1, wobei Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 µm und nicht mehr als 1 µm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g einnehmen und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 µm und nicht mehr als 10 µm ein Porenvolumen unter 0,05 ml/g einnehmen.
3. Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Schritt zur Herstellung eines Trägermediums ein Schritt ist, der das Verkneten von Pulver, welches Zirkoniumhydroxid und/oder Oxidhydrat umfasst, deren zusammengeballte Partikel einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,2 bis 10 µm besitzen, mit Pulver beinhaltet, das Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumhydrat umfasst, welches eine faserige Partikelform besitzt, und Formen der Mischung.
4. Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Schritt zur Herstellung eines Trägermediums und der Schritt zum Lagern einer Schwefelkomponente auf dem Trägermedium in einem Schritt ausgeführt werden.
5. Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Schritt zum Lagern einer Schwefelkomponente auf dem Trägermedium nach der Herstellung eines Trägermediums und dem Kontakt einer schwefelhaltigen Verbindung mit dem Trägermedium die Calcinierung des Trägermediums bei einer Temperatur höher als 300°C und niedriger als 800°C umfasst.
6. Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators, umfassend den Schritt Lagernlassen einer Schwefelkomponente, wobei der Schritt beinhaltet:
Herstellung des Kontakts eines festen Säurekatalysators, welcher durch das Produktionsverfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellt und in Gebrauch ist, bis seine Wirksamkeit gemindert ist, als Trägermedium mit einer schwefelhaltigen Verbindung; und
Calcinierung des Trägermediums bei einer Temperatur höher als 300°C und niedriger als 800°C.
7. Verfahren zur Herstellung eines festen Säurekatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der feste Säurekatalysator mindestens eine Metallkomponente ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 umfasst.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, weiterhin umfassend den Schritt der Behandlung des festen Säurekatalysators in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 300 bis 500°C.
9. Fester Säurekatalysator, der in einer Säure-katalysierten Reaktion verwendet wird, umfassend ein Trägermedium, das einen Teil Zirkoniumdioxid und/oder Zirkoniumdioxidhydrat, einen Teil Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydrat und eine Schwefelkomponente umfasst und einen Spitzendurchmesser im Be-

reich von 0,05 bis 1 μm in einer Porendurchmesserverteilung von 0,05 bis 10 μm aufweist.

10. Fester Säurekatalysator gemäß Anspruch 9, wobei die Poren mit einem Porendurchmesser von nicht weniger als 0,05 μm und nicht mehr als 1 μm ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 ml/g einnehmen und Poren mit einem Porendurchmesser von über 1 μm und nicht mehr als 10 μm ein Porenvolumen von unter 0,05 ml/g einnehmen.

11. Fester Säurekatalysator gemäß einem der Ansprüche 9 und 10, wobei der feste Säurekatalysator mindestens eine Metallkomponente ausgewählt aus den Gruppen 8, 9 und 10 umfasst.

12. Verwendung eines festen Säurekatalysators gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 in einer Säure-katalysierten Reaktion, wobei der feste Säurekatalysator verwendet wird, bis seine Wirksamkeit gemindert ist, und dann in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 300 bis 500°C behandelt wird.

13. Verwendung eines festen Säurekatalysators gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 in einer Säure-katalysierten Reaktion, wobei der feste Säurekatalysator in ein Reaktionsgefäß gefüllt wird und bei einer Temperatur von 300 bis 500°C in einer oxidierenden Atmosphäre behandelt wird und dann die Säure-katalysierte Reaktion ausgeführt wird.

14. Verwendung eines festen Säurekatalysators gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 bei der Isomerisierung eines Kohlenwasserstoffs, wobei der feste Säurekatalysator in ein Reaktionsgefäß gefüllt wird und bei einer Temperatur von 300 bis 500°C in einer oxidierenden Atmosphäre behandelt wird und der Katalysator nach dem Substituieren der oxidierenden Atmosphäre mit einer inerten Atmosphäre in Wasserstoffatmosphäre mit einem Kohlenwasserstoff in Kontakt gebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen