

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1002802

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1002802

(22) Ingediend: 04.04.96

(51) Int.Cl.⁶

**B01J23/38, B01J23/70, C07C5/05,
C07C253/30**

(41) Ingeschreven:
07.10.97

(47) Dagtekening:
07.10.97

(45) Uitgegeven:
01.12.97 I.E. 97/12

(73) Octrooihouder(s):
Intevap, S.A. te Caracas, Venezuela (VE).

(72) Uitvinder(s):
Magdalena Ramirez de Agudelo te Los Teques (VE)
Julia Guerra te San Antonio de los Altos (VE)
Trino Romero te Caracas (VE)
Mariela Medina te Baruta (VE)

(74) Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) **Katalysator voor de gelijktijdige selectieve hydrogenering van di-alkenen en nitrilen en werkwijze voor de bereiding daarvan.**

(57) De uitvinding heeft betrekking op een katalysator, die bruikbaar is voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrilen in een koolwaterstof-voeding. Het dragermateriaal wordt gekozen uit de groep, die bestaat uit een anorganisch oxide-zeoliet-composiet, koolstof en zeoliet. Op het dragermateriaal wordt een katalysatisch actieve fase afgezet. Deze katalytisch actieve metaalfase wordt gekozen uit de groep, die bestaat uit gedeeltelijk gereduceerde metalen uit groep IB en volledig gereduceerde metalen uit groep VIII. De katalytisch actieve metaalfase is aanwezig in een hoeveelheid van $\geq 0,03$ gew.%, bij voorkeur 0,3–20 gew.%, en bevat geen metaal uit groep VIB.

NL C 1002802

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Katalysator voor de gelijktijdige selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen en werkwijze voor de bereiding daarvan

De uitvinding heeft betrekking op een katalysatormateriaal voor
5 toepassing bij de hydrogenering van koolwaterstof-voedingen en meer in
het bijzonder op een katalysator, die bruikbaar is voor de gelijktij-
dige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen, die aan-
wezig zijn in een koolwaterstof-voeding.

Uit de stand der techniek zijn katalytische werkwijzen voor de
10 hydrogenering van onverzadigde verbindingen in vloeibare koolwater-
stof-voedingen bekend. In het Amerikaanse octrooischrift 4.152.351
wordt bijvoorbeeld een werkwijze beschreven voor de hydrogenering van
een alkenische onverzadiging. Meer in het bijzonder heeft dit octrooi-
schrift betrekking op de katalytische hydrogenering van een alifati-
15 sche, onverzadigde verbinding bij aanwezigheid van een palladium-hy-
drogeneringskatalysator op een geschikte drager. Nog meer in het bij-
zonder heeft deze uitvinding betrekking op het gebruik van toepasbare
adjuvantia voor een palladium-hydrogeneringskatalysator, die wordt ge-
bruikt voor het hydrogeneren van de alkenische onverzadiging. Verder
20 heeft deze uitvinding betrekking op de hydrogenering van alifatische,
onverzadigde verbindingen die nitril-groepen bevatten. In het Ameri-
kaanse octrooischrift 4.271.323 wordt een werkwijze beschreven voor de
hydrogenering van onverzadigde verbindingen in de vloeistoffase bij
aanwezigheid van een oplosbare katalysator, die is verkregen door het
25 laten reageren van een organometaal-derivaat of een metaalhydride met
een synergistisch mengsel van (a) een verbinding van zink, zirkoon,
mangaan, molybdeen of ijzer en (b) een nikkel- of kobalt-verbinding.
In het Amerikaanse octrooischrift 4.734.540 wordt een werkwijze be-
schreven, die bruikbaar is voor de selectieve hydrogenering van poly-
30 onverzadigde organische verbindingen. Het verkregen produkt van een
dergelijke reactie geeft de monoalkeen-equivalenten van de gehydro-
geneerde poly-onverzadigde organische verbindingen. De katalysator die
bij deze selectieve hydrogeneringswerkwijze wordt gebruikt omvat nik-
kel en zwavel, die zijn afgezet op het oppervlak van een aluminiumoxi-
35 de-drager. De katalysator die de voorkeur heeft bevat geen halogenen,
edelmetalen, aardalkalimetalen of alkalimetalen en wordt gekenmerkt
doordat slechts een zeer gering percentage van het totale porievolume
wordt verschaft door poriën met een gemiddelde poriediameter van min-

der dan 150 Å. Het grootste gedeelte van het porievolume is aanwezig in de vorm van macroporiën met diameters van 500 tot 1500 Å.

Hoewel bij de voorgaande werkwijzen katalysatoren worden gebruikt die bruikbaar zijn bij hydrogeneringswerkwijzen, zijn de werkwijzen en
5 de katalysatoren niet zo selectief, noch worden dialkenen en nitrillen gelijktijdig gehydrogeneerd. Derhalve is het uitermate gewenst een katalysator te verschaffen, die bruikbaar is voor de gelijktijdige selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in een koolwaterstof-voeding.

10 Dienovereenkomstig is het belangrijkste doel van de onderhavige uitvinding het verschaffen van een katalysator, die bruikbaar is voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in een koolwaterstof-voeding.

Verder is het een doel van de onderhavige uitvinding om een werk-
15 wijze voor de bereiding van de bovengenoemde katalysator te verschaffen.

Daarnaast is het een doel van de onderhavige uitvinding om een werkwijze voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen uit een koolwaterstof-voeding te verschaffen,
20 waarbij een dergelijke katalysator wordt toegepast.

Verdere doelen en voordelen van de onderhavige uitvinding zullen hieronder duidelijk worden.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een katalysator die bruikbaar is voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van
25 dialkenen en nitrillen in een koolwaterstof-voeding. Het dragermateriaal wordt bij voorkeur gekozen uit de groep, die bestaat uit een anorganisch oxide-zeoliet-composiet, koolstof en zeoliet. Op het dragermateriaal wordt een katalytisch actieve fase afgezet. De katalytisch actieve metaalfase wordt gekozen uit de groep, die bestaat uit
30 gedeeltelijk gereduceerde metalen uit groep IB en volledig gereduceerde metalen uit groep VIII. De katalytisch actieve metaalfase is in een hoeveelheid van $\geq 0,03$ gew.% aanwezig en bevat geen metaal uit groep VIB.

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding is in het bijzonder
35 zonder bruikbaar bij een werkwijze voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in een koolwaterstof-voeding. De katalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt bereid door het impregneren van het dragermateriaal met een oplossing van de actieve metaalfase, drogen van de geïmpregneerde drager en calcineren. Daarna

wordt de gedroogde en gecalcineerde drager tot de juiste reductie-toestand geactiveerd. De katalysator wordt gebruikt bij een hydrogeneeringswerkwijze, waarbij de koolwaterstof-voeding bij aanwezigheid van de katalysator en waterstof bij een temperatuur tussen ongeveer 50 tot
 5 250°C en onder een druk van 150 tot 650 psi wordt behandeld, zodat dialkenen en nitrillen uit de koolwaterstof-voeding selectief worden gehydrogeneerd.

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding is bijzonder bruikbaar bij een werkwijze voor de gelijktijdige selectieve hydro-
 10 genering van dialkenen en nitrillen.

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding omvat een dragermateriaal, waarop een katalytisch actieve metaalfase is afgezet. Geschikte dragermaterialen omvatten anorganisch oxide-zeoliet-composieten, koolstof en zeoliet. Een bijzonder bruikbaar dragermateriaal
 15 voor gebruik bij de katalysator volgens de onderhavige uitvinding is een samengesteld aluminiumoxide-zeoliet-materiaal, zoals dit wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.762.537 en door de Aluminum Company of America onder de handelsnaam Selexsorb in de handel wordt gebracht.

Op het dragermateriaal wordt een katalytisch actief metaal afgezet, dat is gekozen uit de groep, die bestaat uit de metalen uit groep IB en groep VIII van het Periodiek Systeem. Afhankelijk van het toegepaste actieve metaal, kan de hoeveelheid actieve metaalfase die aanwezig is op de katalysator variëren. Het actieve metaal moet in een
 25 minimale hoeveelheid van ongeveer $\geq 0,03$ gew.% tot 20 gew.% aanwezig zijn. Bijzonder geschikte actieve metaal-materialen zijn koper, nikkel en palladium.

Zoals hierboven is vermeld, is een bijzonder geschikt dragermateriaal voor toepassing bij de katalysator volgens de onderhavige uit-
 30 vinding een aluminiumoxide-zeoliet-composiet, die door de Aluminum Company of America onder de handelsnaam Selexsorb in de handel wordt gebracht. Gebleken is, dat het oppervlak van de verkregen katalysator tussen ongeveer 100 en 1500 m²/g, bij voorkeur tussen 100 en 1000 m²/g en in het ideale geval tussen ongeveer 250 en 350 m²/g moet liggen. Het porievolume van de katalysator ligt bij voorkeur tussen 0,20 cm³/g en
 35 1,50 cm³/g, bij voorkeur 0,30 cm³/g en 0,70 cm³/g.

Er is gevonden dat de actieve metaalfase, om werkzaam te zijn, tot de juiste toestand moet worden gereduceerd, opdat de katalysator

volgens de onderhavige uitvinding effectief is bij de gelijktijdige selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen. Volgens de onderhavige uitvinding moeten de metalen uit groep IB gedeeltelijk worden gereduceerd, terwijl de metalen uit groep VIII volledig moeten worden gereduceerd. Met gedeeltelijke reductie wordt bedoeld, dat de metaalplaat-
 5 plaatsen uit een of meer dan een oxidatie-toestand anders dan nul bestaan, meer in het bijzonder, dat de katalysator metaalplaatsen met een netto lading erop vertoont. Met volledige reductie wordt bedoeld dat de metaalplaatsen grotendeels uit een enkele species bestaan, meer
 10 in het bijzonder dat het overgrote deel der species de elementaire toestand van de lading, d.w.z. nul, vertonen.

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt bereid door het impregneren van het dragermateriaal met een oplossing, die de katalytisch actieve metaalfase bevat. Zoals hierboven is vermeld moet
 15 de actieve metaalfase in een hoeveelheid van ongeveer $\geq 0,03$ gew.% van de uiteindelijke katalysator aanwezig zijn. Vervolgens wordt het geïmpregneerde dragermateriaal gedroogd en voldoende lang bij een temperatuur tussen 150 en 600°C gecalcineerd, zodat het op de katalysator-
 drager geïmpregneerde metaalzout ontleedt. Bijzonder geschikte metaalzouten die worden toegepast in de waterige oplossing voor het impreg-
 20 neren van het katalysatormateriaal omvatten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$. Daarna wordt de gedroogde en gecalcineerde katalysator, afhankelijk van het toegepaste soort actieve metaalfase, tot de juiste reductie-toestand geactiveerd. Een gedeeltelijke reduc-
 25 tie van de metalen uit groep IB wordt onder de volgende omstandigheden uitgevoerd: temperatuur (°C) 150-300, druk (psi) 15-350, H_2 -stroomsnelheid (liter/uur) 0,1-8,0. Een volledige reductie van de metalen uit groep VIII wordt onder de volgende omstandigheden uitgevoerd: tempera-
 tuur (°C) 200-600, druk (psi) 15-350, H_2 -stroomsnelheid (liter/uur)
 30 0,1-8,0.

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding, die is bereid volgens de hierboven beschreven werkwijze, is bijzonder geschikt bij werkwijzen voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van di-
 alkenen en nitrillen uit een koolwaterstof-voeding. De koolwaterstof-
 35 voeding wordt bij aanwezigheid van de katalysator met waterstof gemengd, waarbij de verhouding van waterstof tot dialkenen en nitrillen in de voeding kleiner is dan drie keer de stoichiometrische hoeveelheid, die wordt vereist voor het selectief hydrogeneren van de di-

alkenen en nitrillen. De waterstof, de koolwaterstof-voeding en de katalysator worden in een reactor bij een temperatuur tussen 50 en 250°C onder een druk tussen 150 en 650 psi behandeld. De voorkeursomstandigheden voor de hydrogeneringswerkwijze zijn een temperatuur
5 tussen 70 en 160°C onder een druk tussen 200 en 400 psi bij een vloeistof-ruimtesnelheid per uur tussen 0,1 en 5 uur⁻¹, bij voorkeur 0,5 tot 5 uur⁻¹, in het ideale geval 1 tot 4,5 uur⁻¹.

De voordelige kenmerken van de katalysator volgens de onderhavige uitvinding en de bereidingswijze daarvan blijken uit de volgende voor-
10 beelden.

Voorbeeld I

In dit voorbeeld wordt de werkwijze voor het bereiden van de katalysator volgens de uitvinding gedemonstreerd, waarbij een anorga-
15 nisch oxide-zeoliet-composietdrager, met daarop afgezet een geactiveerde fase van een metaal uit groep VIII, wordt gebruikt.

Een aluminiumoxide-zeoliet-composietdrager van het type, dat wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.762.537 en door de Alcoa Aluminum Corporation onder de handelsnaam Selexsorb in de
20 handel wordt gebracht, werd gekozen als het dragermateriaal voor de katalysator. Vier van de katalysator-dragers werden met oplossingen van nikkelnitrat met verschillende concentraties geïmpregneerd. Er werd een vijfde katalysator bereid door de katalysator-drager met palladium te impregneren. De vijf geïmpregneerde katalysatoren werden
25 gedroogd en gecalcineerd, zodat de zouten van het opgenomen actieve metaal ontleedden. De gecalcineerde, geïmpregneerde katalysator-dragers werden vervolgens onder omstandigheden van een geregelde temperatuur en tijd geactiveerd, zodat de actieve metaalfase volledig of gedeeltelijk werd gereduceerd. Voor een volledige reductie werden de
30 katalysatoren 8 uur bij een temperatuur van 450°C en onder een druk van 250 psi behandeld. De gedeeltelijke reductie werd 8 uur bij een temperatuur van 250°C onder een druk van 200 psi uitgevoerd. De onderstaande tabel A geeft de samenstelling van de katalysator en de activeringsbehandeling voor elk van de vijf katalysatoren.

1002802

Tabel A

Katalysator	Drager	Actieve metaalfase	Activering
5	1	aluminiumoxide-	0,93 gew.% Ni
		zeoliet	volledig
	2	aluminiumoxide-	5,7 gew.% Ni
		zeoliet	gereduceerd
	3	aluminiumoxide-	5,7 gew.% Ni
10		zeoliet	gedeeltelijk
	4	aluminiumoxide-	12,90 gew.% Ni
		zeoliet	gereduceerd
	5	aluminiumoxide-	0,30 gew.% Pd
		zeoliet	gereduceerd

15 Voorbeeld II

In dit voorbeeld wordt de katalytische activiteit van de katalysatoren uit voorbeeld I voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in koolwaterstof-voedingen gedemonstreerd.

20 De activiteit voor de gelijktijdige selectieve hydrogenering werd bepaald tijdens een 4 uur durende test met behulp van een synthetische C5-koolwaterstof-voeding met een samenstelling, die in de onderstaande tabel B is weergegeven.

25

Tabel B

Samenstelling van de synthetische voeding

30	C5	97,5%
	Propionitril	0,5%
	Dialkenen	0,5%
	Monoalkenen	1,0%

35 Acht cm³ van elk van de geactiveerde katalysatoren, die zijn weergegeven in voorbeeld I, werden toegepast in een reactor voor het behandelen van de koolwaterstof-voeding van tabel B. De reactie duurde 3 uur bij een temperatuur van 120°C en onder een druk van 250 psi. De volumeverhouding van waterstof die werd toegevoerd aan de reactor ten opzichte van de dialkenen en nitrillen werd op 3 gehouden. De vloeistof-ruimtesnelheid (LHSV) van de waterstof-voeding werd ingesteld op

3 uur⁻¹. De resultaten van elke test, onder toepassing van de katalysatoren van voorbeeld I, zijn in de onderstaande tabel C weergegeven.

		Tabel C		
	Katalysator	% omzetting dialkenen	% omzetting monoalkenen	% omzetting nitrillen

	1	100	59	86
	2	100	78	100
5	3	0	0	0
	4	100	0	100
10	5	100	0	88

Zoals blijkt uit tabel C heeft de toegepaste concentratie van de actieve metaalfase van het metaal uit groep VIII een invloed op de selectieve hydrogenering van de dialkenen en nitrillen in de koolwaterstof. Nikkel-concentraties van minder dan 6 gew.% waren onvoldoende voor het waarborgen van een selectieve hydrogenering. Katalysator 1 met een nikkel-concentratie van 0,93 gew.% was in feite niet selectief. Tegelijkertijd is, zoals blijkt uit de resultaten van het toepassen van katalysator 5, 0,3 gew.% palladium voldoende voor het waarborgen van een selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen. Daarnaast blijkt, uit een vergelijking van de resultaten die zijn verkregen bij de hydrogenering van voedingen met de katalysatoren 3 en 4, dat de metalen uit groep VIII volledig moeten zijn gereduceerd opdat de katalysator actief is voor de hydrogenering van dialkenen en nitrillen. In het bijzonder met katalysator 3, die 5,7 gew.% gedeeltelijk gereduceerd nikkel bevatte, werden noch alkenen noch monoalkenen noch nitrillen omgezet.

30

Voorbeeld III

In dit voorbeeld wordt de werkwijze voor het bereiden van de katalysator volgens de onderhavige uitvinding gedemonstreerd, waarbij een anorganisch oxide-zeoliet-composietdrager, met daarop afgezet een actieve fase van een metaal uit groep IB, wordt gebruikt.

35

Drie aluminiumoxide-zeoliet-composietdragers werden geïmpregneerd met oplossingen van kopernitraat met verschillende concentraties. De drie geïmpregneerde katalysatoren werden gedroogd en gecalcineerd,

zodat de zouten van het opgenomen actieve metaal ontleedden. Twee van de gecalcineerde, geïmpregneerde katalysator-dragers werden geactiveerd door de actieve metaalfase 3 uur bij 250°C gedeeltelijk te reduceren. De derde geïmpregneerde katalysator-drager werd, onder dezelfde omstandigheden als weergegeven in voorbeeld I, volledig gereduceerd. De onderstaande tabel D geeft de samenstelling van de katalysator en de activeringsbehandeling voor alle vier de katalysatoren.

Tabel D

Katalysator	Drager	Actieve metaalfase	Activering
6	aluminiumoxide-zeoliet	0,79 gew.% Cu	gedeeltelijk gereduceerd
7	aluminiumoxide-zeoliet	5,9 gew.% Cu	gedeeltelijk gereduceerd
8	aluminiumoxide-zeoliet	5,8 gew.% Cu	volledig gereduceerd

Voorbeeld IV

In dit voorbeeld wordt de katalytische activiteit van de katalysatoren van voorbeeld III voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in koolwaterstof-voedingen gedemonstreerd.

De synthetische voeding die is weergegeven in tabel B van voorbeeld II werd, onder dezelfde omstandigheden die hierboven bij voorbeeld II zijn beschreven, met behulp van de katalysatoren van voorbeeld III verwerkt. De resultaten van elke test, waarbij de katalysatoren van voorbeeld III werden gebruikt, zijn weergegeven in de onderstaande tabel E.

Tabel E

Katalysator	% omzetting dialkenen	% omzetting monoalkenen	% omzetting nitrillen
6	98	0	21
7	99	0	82
8	0	0	0

Zoals blijkt uit tabel E hebben de toegepaste concentraties van de actieve metaalfase van de metalen uit groep IB, net als het geval was bij de metalen uit groep VIII die hierboven zijn besproken, een invloed op de selectieve hydrogenering van de dialkenen en nitrillen in de koolwaterstof. Koper-concentraties van slechts 0,80 gew.% waren werkzaam voor de selectieve en gelijktijdige hydrogenering van dialkenen en nitrillen. Naast het voorgaande wordt de activiteit van het metaal uit groep IB beïnvloed door de reductiegraad van de metaalfase. In tegenstelling tot de metalen uit groep VIII zijn de metalen uit groep IB echter werkzaam als ze gedeeltelijk gereduceerd zijn en niet werkzaam als ze volledig gereduceerd zijn. Zie in dit opzicht katalysator nr. 8, waarin de koper-metaalfase volledig was gereduceerd en geen omzetting van dialkenen, monoalkenen of nitrillen werd gerealiseerd.

15

Voorbeeld V

In dit voorbeeld wordt het belang van de katalysator-drager op de activiteit van de katalysator volgens de uitvinding gedemonstreerd.

Koolstof-granules, geleverd door Johnson Matthey, werden als katalysator-drager gekozen. Op dezelfde wijze werd een tweede katalysator-drager, die gamma-aluminiumoxide omvat, in de handel gebracht door Johnson Matthey, gekozen. Beide dragers werden op de wijze, die hierboven in voorbeeld I is beschreven, met palladium geïmpregneerd en vervolgens werden de geïmpregneerde katalysator-dragers 8 uur bij een temperatuur van 450°C en onder een druk van 250 psi door middel van een volledige reductie geactiveerd. In de onderstaande tabel F worden de samenstelling van de katalysator en de activeringsbehandeling voor beide typen katalysatoren weergegeven.

1002802

Tabel F

Katalysator	Drager	Actieve metaalfase	Activering
9	gamma-alumi- niumoxide	1,0 gew.% Pd	volledig gereduceerd
10	koolstof	0,3 gew.% Pd	volledig gereduceerd
11	gamma-alumi- niumoxide	0,3 gew.% Pd	volledig gereduceerd

10

Voorbeeld VI

Voor het demonstreren van de katalytische activiteit van de katalysatoren van voorbeeld V voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen werd de synthetische voeding van voorbeeld II onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld II met de katalysatoren behandeld. De resultaten van elke test met de katalysatoren van voorbeeld V zijn weergegeven in de onderstaande tabel G.

20

Tabel G

Katalysator	% omzetting dialkenen	% omzetting monoalkenen	% omzetting nitrillen
9	100	88	18
10	100	0	50
11	100	30	20

De katalysator op een koolstof-drager, katalysator 10, was op een selectieve wijze werkzaam voor de gelijktijdige hydrogenering van dialkenen en nitrillen, terwijl de katalysatoren op een gamma-aluminiumoxide-drager (9 en 11) geen selectieve omzetting van dialkenen, monoalkenen of nitrillen realiseerden. De resultaten leiden tot de conclusie, dat koolstof en het zeoliet, dat aanwezig is in een anorganisch oxide-zeoliet-composiet, werkzame katalysator-dragers zijn voor de katalysatoren volgens de onderhavige uitvinding. Zowel het zeoliet als koolstof bevatten gematigde Lewis-zuur-plaatsen, waarvan wordt aangenomen dat deze verantwoordelijk zijn voor de superieure activiteitseigenschappen van de katalysatoren volgens de onderhavige uitvinding.

Deze uitvinding kan andere uitvoeringsvormen hebben of op andere manieren worden uitgevoerd zonder dat wordt afgeweken van de geest of de essentiële kenmerken daarvan. De onderhavige uitvoeringsvorm moet derhalve in alle opzichten als een illustratie en niet als een beperking worden beschouwd, waarbij de omvang van de uitvinding wordt weer-
5 gegeven in de bijgevoegde conclusies en alle veranderingen die binnen de betekenis en het equivalentie-traject vallen hierin zijn opgenomen.

Conclusies

1. Katalysator, die bruikbaar is voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in een koolwaterstofvoeding, omvattende:

(a) een dragermateriaal, dat is gekozen uit een groep, bestaande uit een anorganisch oxide-zeoliet-composiet, koolstof en zeoliet; en

(b) een katalytisch actieve metaalfase, die is gekozen uit een groep, bestaande uit gedeeltelijk gereduceerde metalen uit groep IB en volledig gereduceerde metalen uit groep VIII, waarbij het actieve metaal aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer $\geq 0,03$ gew.%, met dien verstande dat de katalysator geen metaal uit groep VIB bevat.

2. Katalysator volgens conclusie 1, waarbij het dragermateriaal een aluminiumoxide-zeoliet-composiet is.

3. Katalysator volgens conclusie 2, waarbij het oppervlak van de katalysator tussen ongeveer 100 en $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ligt.

4. Katalysator volgens conclusie 2, waarbij het oppervlak van de katalysator tussen ongeveer 100 en $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ligt.

5. Katalysator volgens conclusie 2, waarbij het oppervlak van de katalysator tussen ongeveer 250 en $350 \text{ m}^2/\text{g}$ ligt.

6. Katalysator volgens conclusie 2, waarbij het porievolumen van de katalysator tussen ongeveer $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ en $1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ ligt.

7. Katalysator volgens conclusie 2, waarbij het porievolumen van de katalysator tussen ongeveer $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$ en $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ ligt.

8. Katalysator volgens een der conclusies 1-7, waarbij het actieve metaal in een hoeveelheid tussen ongeveer 0,03 en 20 gew.% aanwezig is.

9. Katalysator volgens een der conclusies 1-8, waarbij het actieve metaal koper is.

10. Katalysator volgens een der conclusies 1-8, waarbij het ac-

tieve metaal nikkel is.

11. Katalysator volgens een der conclusies 1-8, waarbij het actieve metaal palladium is.

5

12. Katalysator volgens conclusie 10, waarbij het actieve metaal in een hoeveelheid van $\geq 1,00$ gew.% aanwezig is.

10 13. Werkwijze voor het bereiden van een katalysator, die bruikbaar is voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in een koolwaterstof-voeding, omvattende:

(a) het verschaffen van een dragermateriaal, dat is gekozen uit de groep, bestaande uit een anorganisch oxide-zeoliet-composiet, koolstof en zeoliet;

15 (b) het impregneren van het dragermateriaal met een zout van de katalytisch actieve metaalfase, gekozen uit de groep, bestaande uit metalen uit groep Ib en metalen uit groep VIII, waarbij het actieve metaal in een hoeveelheid van ongeveer $\geq 0,03$ gew.% aanwezig is;

20 (c) het drogen van de geïmpregneerde drager en het voldoende lang calcineren van de gedroogde, geïmpregneerde drager bij een temperatuur tussen ongeveer 150°C en ongeveer 650°C , zodat het door middel van impregneren op de drager aangebrachte metaalzout ontleeft; en

(d) het activeren van de metaalfase door middel van ten minste een gedeeltelijke reductie.

25

14. Werkwijze volgens conclusie 13, waarbij de metaalfase een metaal uit groep VIII is en de activeringsstap een temperatuur ($^{\circ}\text{C}$) van 150-300, een druk (psi) van 15-350 en een H_2 -stroomsnelheid (liter/uur) van 0,1-8,0 omvat.

30

15. Werkwijze volgens conclusie 13, waarbij de metaalfase een metaal uit groep IB is en de activeringsstap een temperatuur ($^{\circ}\text{C}$) van 200-600, een druk (psi) van 15-150 en een H_2 -stroomsnelheid (liter/uur) van 0,1-8,0 omvat.

35

16. Werkwijze voor de gelijktijdige en selectieve hydrogenering van dialkenen en nitrillen in een koolwaterstof-voeding, omvattende:

(a) het verschaffen van een koolwaterstof-voeding met een di-

alkeen-gehalte van $\geq 0,1$ gew.% en een nitril-gehalte van ≥ 2 ppm (gew.);

(b) het verschaffen van een katalysator, omvattende

- 5 1) een dragermateriaal dat is gekozen uit de groep, bestaande uit een anorganisch oxide-zeoliet-composiet, koolstof en zeoliet; en
- 2) een katalytisch actieve metaalfase die is gekozen uit de groep, bestaande uit gedeeltelijk gereduceerde metalen uit groep IB en volledig gereduceerde metalen uit groep VIII, 10 waarbij het actieve metaal in een hoeveelheid van ongeveer $\geq 0,03$ gew.% aanwezig is;

(c) het bij aanwezigheid van de katalysator mengen van de koolwaterstof-voeding met waterstof, waarbij de verhouding van waterstof tot dialkenen en nitrillen in de voeding minder is dan drie keer de 15 stoichiometrische hoeveelheid die nodig is voor het selectief hydrogeneren van de dialkenen en nitrillen; en

(d) het behandelen van het mengsel van voeding en waterstof bij aanwezigheid van de katalysator bij een temperatuur tussen ongeveer 50 en 250°C onder een druk tussen ongeveer 150 en 650 psi.

20

17. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij de temperatuur tussen ongeveer 60 en 160°C ligt.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de druk tussen 200 en 25 400 psi ligt.

19. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij de vloeistof-ruimte-snelheid per uur in het traject ligt van ongeveer 0,1 tot 5 uur⁻¹.

20. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij de vloeistof-ruimte-snelheid per uur in het traject ligt van ongeveer 0,5 tot 5 uur⁻¹. 30

21. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij de vloeistof-ruimte-snelheid per uur in het traject ligt van ongeveer 1 tot 4,5 uur⁻¹.

1002802



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 133480

NL 1002802

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad)
X	US-A-4 175 033 (HILFMAN LEE) 20 November 1979 * conclusies 1-3; voorbeelden 1,2 * * kolom 1, regel 32 - regel 33 * ---	1,2, 10-13, 16-18	B01J29/06 C07C7/163 C07C209/48
A	US-A-3 773 654 (RAUSCH R) 20 November 1973 * kolom 1, regel 26 - regel 27 * ---	1	
X	EP-A-0 449 144 (COSMO OIL CO LTD ;PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND (JP)) 2 Oktober 1991 * conclusie 1; voorbeelden 1-14 * * bladzijde 1, regel 16 - regel 19 * ---	1,2,10	
X	US-A-4 347 121 (MAYER JEROME F ET AL) 31 Augustus 1982 * kolom 1, regel 22 - regel 24 * * conclusies 1-7 * * kolom 8, regel 61 - kolom 9, regel 4 * ---	1	
X	US-A-3 954 671 (WHITE ROBERT J) 4 Mei 1976 * conclusie 1 * * kolom 1, regel 46 - regel 54 * ---	1-5,8, 10,12, 13,16	Onderzochte gebieden van de techniek B01J C07C
A	GB-A-1 126 848 (BAYER) ---		
A	EP-A-0 290 076 (SHELL INT RESEARCH) 9 November 1988 -----		
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 24 Januari 1997	Vooronderzoeker (EOB) Thion, M
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

1

EOB FORM 02.83 (P0416)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 133480
NL 1002802

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

24-01-1997

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-4175033	20-11-79	US-A- 4148759	10-04-79
		US-A- 4169783	02-10-79
		US-A- 4194058	18-03-80
		US-A- 4202996	13-05-80

US-A-3773654	20-11-73	GEEN	

EP-A-0449144	02-10-91	JP-B- 2547115	23-10-96
		JP-A- 3284354	16-12-91
		DE-D- 69103058	01-09-94
		US-A- 5187133	16-02-93

US-A-4347121	31-08-82	GEEN	

US-A-3954671	04-05-76	US-A- 3983029	28-09-76

GB-A-1126848		BE-A- 699888	14-12-67
		DE-A- 1568542	06-05-70
		FR-A- 1527374	30-09-68
		US-A- 3485887	23-12-69

EP-A-0290076	09-11-88	AU-B- 602212	04-10-90
		AU-A- 1555088	10-11-88
		CA-A- 1298319	31-03-92
		JP-A- 63285107	22-11-88
