



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3708/83

(22) Indleveringsdag: 15 aug 1983

(41) Alm. tilgængelig: 16 feb 1985

(44) Fremlagt: 04 feb 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *MOBIL OIL CORPORATION; 150 East 42nd Street; New York; N.Y., US

(72) Opfinder: Joseph Nicolas *Miale; US, Clarence Dayton *Chang; US

(51) Int.Cl.⁵

B 01 J 37/26

B 01 J 37/30

B 01 J 23/08

B 01 J 21/04

B 01 J 29/06

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Fremgangsmåde til forbedring af aktiviteten af et uorganisk oxid-materiale samt anvendelse af dette som katalysator**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3708-83

En fremgangsmåde til forbedring af aktiviteten af et uorganisk oxid-materiale omfatter en behandling med ammoniumfluorid eller borfluorid, hvorefter det fluorid-behandlede materiale bringes i berøring med en vandig ammoniumbytter-opløsning, hvorpå materialet kalci-neres til opnåelse af slutproduktet med forbedret katalytisk aktivitet.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til forbedring af aktiviteten af et uorganisk oxid-materiale, såsom aluminiumoxid eller galliumoxid, for at forbedre dets katalytiske aktivitet samt anvendelse af dette som katalysator.

Det uorganiske oxid aluminiumoxid har tidligere været forsynet med katalytisk aktivitet ved behandling med borfluorid (BF_3). Behandlingen har været efterfulgt af hydrolyse og kalcinering. Krystallinske aluminiumsilicater, såsom zeolitterne X og Y, er blevet aktiveret katalytisk ved behandling med flygtige metalhalogenider, såsom angivet i USA patentskrifterne nr. 3 354 078 og 3 644 220.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes forskellige uorganiske oxider, såsom aluminiumoxid og galliumoxid, med væsentligt højere syre-katalytisk aktivitet, end det er muligt ved hidtil kendte metoder. Dette gør det muligt at tilvejebringe matricer med langt større områder for syre-aktivitet for kommercielle zeolit-katalysatorer til anvendelse ved krakning, alkylering og isomerisering.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 anførte, behandles det oxidholdige materiale med ammoniumfluorid eller flygtig borfluorid, hvorefter det fluorid-behandlede materiale bringes i berøring med en vandig ammoniumbytteropløsning, såsom hydroxid eller et salt, f. eks. nitrat, hvorpå materialet kalcineres. Det dannede produkt udviser en forøget Brønsted-syrestyrke og derfor en forbedret syreaktivitet ved katalyse af talrige kemiske reaktioner, f. eks. alkylering, transalkylering, krakning eller isomerisering af organiske forbindelser, såsom carbonhydrider. Materialet med forbedret syreaktivitet er

velegnet som matrix eller bærer for forskellige zeolitmaterialer til fremstilling af katalysatorer for syrekatalyserede omdannelsesprocesser for organiske forbindelser.

- 5 Behandlingen med ammoniumfluorid eller flygtigt borfluorid udføres ved en temperatur fra 0 - 100 °C, fortrinsvis mellem stuetemperatur og 50 °C. Det med bor- eller ammoniumfluorid behandlede materiale behandles derefter med en vandig ammoniumhydroxidopløsning eller saltopløsning, f. eks. 1 N NH_4NO_3 eller 1 N NH_4OH , hvorpå der
- 10 kalcineres ved en temperatur mellem 200 °C og 600 °C i en inert atmosfære af luft eller nitrogen ved et tryk over, ved eller under atmosfærens tryk i et tidsrum fra 1 minut til 48 timer.
- 15 Fluoridbehandlingen kan udføres ved blanding af flygtigt borfluorid eller borfluoridetherat med en inert gas, såsom nitrogen eller helium, ved temperaturer mellem 0 °C og 100 °C. Det kan ske ved vakuumimprægnering af det uorganiske oxidmateriale med ammoniumfluorid i vand.
- 20 Mængden af fluoridreagens, der anvendes, er ikke særligt kritisk, men sædvanligvis benyttes fra 0,2 til 2 g borfluorid eller ammoniumfluorid pr. g uorganisk oxidmateriale.
- 25 Behandlingen med vandig ammoniumbytter-opløsning kan udføres i et tidsrum fra en time til 20 timer ved en temperatur fra stuetemperatur til 100 °C. Arten af ammoniumbytter-materiale er ikke særligt kritisk, og normalt benyttes et uorganisk salt, såsom ammoniumnitrat, ammoniumsulfat, ammoniumchlorid, eller ammoniumhydroxid.
- 30 Anvendelsen af borfluorid i nærværelse af siliciumholdige materialer er et problem, fordi borfluorid let hydrolyserer, og det derved frigjorte HF angriber si-

liciumoxid. Det uorganiske oxid, der skal behandles med borfluorid, bør derfor ikke indeholde siliciumoxid eller blandinger af dette oxid. Hvis det uorganiske oxid-materiale indeholder siliciumoxid, foretrækkes
5 det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen at anvende et reagens af ammoniumfluorid.

Det uorganiske oxid-materiale, der skal behandles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan om ønsket kalci-
neres forud for behandlingen med fluorid-reagentet ved
10 en temperatur fra 200 °C til 600 °C i en atmosfære af luft eller nitrogen i et tidsrum mellem 1 minut og 48 timer.

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen aktiverede uorganiske oxid-materiale er velegnet som katalysatorkom-
15 ponent for syrekatalyserede omdannelsesreaktioner af organiske forbindelser. Eksempler på sådanne reaktioner er krakninger af carbonhydrider, hvor reaktionsbetin-
gelserne omfatter en temperatur fra 300 °C til 800 °C et tryk fra 15 psia til 500 psia og en rumfangshastig-
20 hed efter vægt pr. time fra 0,1 - 20. Et andet eksempel er omdannelsen af methanol til carbonhydrider, hvor reaktionsbetingelserne omfatter en temperatur på 300 -
550 °C, et tryk fra 5 psia - 500 psia og en rumfangsha-
stighed udtrykt i vægt pr. time på 0,1 - 100.

Ved gennemførelse af den ønskede kemiske omdannelses-
25 proces er det hensigtsmæssigt at benytte det som ovenfor beskrevet aktiverede uorganiske oxid-materiale, især når det anvendes som matrix i en zeolit-holdig kataly-
sator-komposition, sammen med en yderligere matrix, bestående af endnu et materiale, der er bestandigt ved
30 den ved processen anvendte temperatur og øvrige betingel-
ser. Sådanne yderligere matrix-materialer er velegnede

5 som bindemiddel og tildeler katalysatoren yderligere bestandddighed ved de skrappe betingelser i henseende til temperatur, tryk og hastighedsbetingelser for gennemstrømning af reaktanter, som benyttes ved mange krakningsprocesser. Sådanne egnede matricer er beskrevet i EP-A-16 95.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det efterfølgende illustreres nærmere ved hjælp af nogle udførelseseksempler.

10 EKSEMPEL 1

Et g gamma-aluminiumoxid af typen Kaiser blev vakuumimprægneret med 0,9 g ammoniumfluorid (NH_4F) i vand ved en temperatur på 25 °C. Der udvikledes betydelige mængder ammoniak. Efter behandling i 30 minutter blev det med ammoniumfluorid behandlede materiale tørret ved 130 °C og derefter behandlet tre gange med 1 N vandig ammoniumnitratopløsning (NH_4NO_3). Hver ammoniumnitrat-behandling blev efterfulgt vask med vand. Det færdige vaskede produkt blev derpå tørret ved 130 °C og kalcineret i 20 30 minutter ved 538 °C i luft.

EKSEMPEL 2

Et g af det i eksempel 1 benyttede aluminiumoxid blev mættet med borfluorid (BF_3). Denne behandling blev udført ved 25 - 95 °C. Mætningspunktet blev bestemt som det punkt, hvor der ikke længere udvikledes adsorptionsvarme. Enhver yderligere tilsætning af BF_3 udover dette punkt ville have afkølet aluminiumoxidet. Ved mætningspunktet blev strømmen af borfluorid afbrudt og luft ved 25 °C (stuetemperatur) blev ført gennem aluminiumoxidet i 30 30 minutter. Det med borfluorid behandlede materiale

blev derefter tørret ved 130 °C i 30 minutter til fjernelse af sidste spor af ikke-omsat eller løst tilbageholdt borfluorid. Det tørrede produkt blev derpå behandlet med 1 N vandig opløsning af NH_3NO_3 og kalcineret som angivet i eksempel 1.

EKSEMPEL 3

En prøve af UOP bimodal gamma-aluminiumoxid i form af perler blev behandlet med BF_3 som angivet i eksempel 2, men uden NH_4NO_3 -behandling. Det med borfluorid behandlede aluminiumoxid blev kalcineret som ovenfor angivet. Dette var en hidtil kendt proces for aktivering af aluminiumoxid, udført for sammenligning.

EKSEMPEL 4

Endnu en prøve af de bimodale aluminiumoxid-perler blev behandlet med BF_3 som angivet i eksempel 3, hydrolyseret med demineraliseret vand og kalcineret som ovenfor angivet. Der var ingen behandling med vandig ammoniumhydroxid eller salt. Også dette var en hidtil kendt fremgangsmåde til aktivering af aluminiumoxid, udført for sammenligning.

EKSEMPEL 5

Endnu en prøve af de bimodale aluminiumoxid-perler blev behandlet som angivet i eksempel 2.

EKSEMPEL 6

Slutprodukterne af uorganisk oxid-materialer, behandlet som angivet i eksemplerne 1 - 5, sammen med prøver af de to ubehandlede aluminiumoxidmaterialer blev underkastet α -prøve med følgende resultat:

	Produkter fra eksempler	α -værdi
	gamma-aluminiumoxid (base)	0,2
	bimodal aluminiumoxid-perler (base)	0,2
5	1 ($\text{NH}_4\text{F}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ /kalcinering)	4,5
	2 $\text{BF}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ /kalcinering	15
	3 (BF_3 /kalcinering)	2,8
	4 ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ /kalcinering)	8,7
	5 ($\text{BF}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ /kalcinering)	23
10	Af de ovennævnte resultater fremgår det, at fremgangs-	
	måden ifølge opfindelsen er velegnet til at forøge den	
	syre-katalytiske aktivitet af visse uorganiske oxid-	
	materialer. Sammenligning af α -værdierne for produkterne	
	fra eksemplerne 1 og 2 med de tilsvarende værdier for	
15	ikke-behandlet gamma-aluminiumoxid udviser en forøgelse	
	af aktiviteten på 2150 - 7400%. Sammenligning af α -vær-	
	dien for produktet fra eksempel 5 med den tilsvarende	
	værdi for ikke-behandlet bimodal aluminiumoxid-perler	
	viser en forøgelse af aktiviteten på 11400%. Sammenlig-	
20	ning af resultaterne for det i eksempel 5 angivne ma-	
	teriale med de tilsvarende værdier for materialerne	
	ifølge eksempel 3 og 4 viser det ved fremgangsmåden	
	ifølge opfindelsen opnåede fremskridt i forhold til	
	kendt teknik. α - prøven er beskrevet i USA patentskrift	
25	nr. 3 354 078 og tidsskriftet The Journal of Catalysis,	
	Vol. IV, pp. 522 - 529 (august 1965).	

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til forbedring af aktiviteten af et uorganisk oxid-materiale, k e n d e t e g n e t ved, at det oxid-holdige materiale behandles med ammoniumfluorid eller bortrifluorid ved en temperatur på 0 -
5 100 °C, hvorefter det fluorid-behandlede materiale bringes i berøring med en vandig ammoniumbytter-opløsning, hvorpå materialet kalcineres ved en temperatur på 200 - 600 °C.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske oxid-materiale er aluminiumoxid eller galliumoxid.
10
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den vandige ammoniumbytter-opløsning indeholder ammoniumhydroxid eller et ammoniumsalt.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at ammoniumsaltet er ammoniumnitrat, ammoniumsulfat eller ammoniumchlorid.
15
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske oxid-materiale kalcineres forud
20 for behandlingen med fluoridet ved en temperatur mellem 200 °C og 600 °C.
6. Fremgangsmåde til omdannelse af en organisk forbindelse, k e n d e t e g n e t ved, at denne behandles under omdannelsesbetingelser med en katalysator omfattende et uorganisk oxid-materiale, hvis aktivitet er
25 forbedret, og som er opnået ved den ifølge krav 1 - 5 angivne fremgangsmåde.