

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1013892

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1013892

51 Int.Cl.⁷
C01B39/48, C07C5/27, B01J29/78

22 Ingediend: 20.12.1999

30 Voorrang:
23.12.1998 FR 9816421

41 Ingeschreven:
26.06.2000

47 Dagtekening:
26.06.2000

45 Uitgegeven:
01.09.2000 I.E. 2000/09

73 Octrooihouder(s):
Institut Francais du Petrole te Rueil-Malmaison,
Frankrijk (FR).

72 Uitvinder(s):
Elisabeth Merlen te Rueil-Malmaison (FR)
Fabio Alario te Neuilly-sur-Seine (FR)
Olivia Martin te Nanterre (FR)
Nathalie Ferrer te Montesson (FR)
Sylvie Lacombe te Rueil-Malmaison (FR)
Loïc Rouleau te Oullins (FR)
Julia Magne-Drisch te Vilette de Vienne (FR)

74 Gemachtigde:
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 Zeoliet EUO, die kristallen en aggregaten van kristallen met bepaalde korrelgrootten bevat, en zijn toepassing als katalysator voor de isomerisatie van C8 aromatische verbindingen.

57 De uitvinding heeft betrekking op een zeoliet van het structurele type EUO, die kristallen van de zeoliet EUO met een afmeting van minder dan 5 µm bevat, waarbij ten minste een gedeelte van de kristallen van de zeoliet EUO de vorm bezit van aggregaten van de zeoliet EUO, die gekenmerkt is, doordat de korrelgrootte van de aggregaten zodanig is, dat de waarde van D_{v,90} kleiner dan of gelijk is aan 500 µm.
De uitvinding heeft tevens betrekking op de bereiding van de zeoliet en de toepassing van de zeoliet als katalysator, bijvoorbeeld bij een werkwijze voor de isomerisatie van aromatische verbindingen met 8 koolstofatomen per molecuul.

NL C 1013892

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Korte aanduiding: Zeoliet EUO, die kristallen en aggregaten van kristallen met bepaalde korrelgrootten bevat, en zijn toepassing als katalysator voor de isomerisatie van C8 aromatische verbindingen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een zeoliet van het structurele type EUO, die gekenmerkt is, doordat deze de vorm bezit van aggregaten van zeolietkristallen met een bepaalde korrelgrootte. De uitvinding heeft tevens betrekking op de toepassing van de zeoliet als katalysator, meer in het bijzonder dan katalysator voor de isomerisatie van aromatische verbindingen met 8 koolstofatomen, die ook wel aromatische "C₈-fracties" genoemd worden.

De zeolieten van het structurele type EUO omvatten de zeolieten EU-1, TPZ-3 en ZSM-50. Deze zeolieten bevatten in het algemeen ten minste één element X gekozen uit silicium en germanium en ten minste één element T gekozen uit de groep van aluminium, ijzer, gallium, borium, titaan, vanadium, zirkonium, molybdeen, arseen, antimoon, chroom en mangaan, bij voorkeur aluminium, gallium, ijzer en borium, waarbij de totale automaie verhouding X/T groter dan of gelijk is aan 5.

De isomerisatie van ethylbenzeen of een mengsel van xylenen en ethylbenzeen tot xylenen vereist de aanwezigheid van een zure groep en een metaal van de groep VIII. Het voornaamste doel van de isomerisatie van de aromatische C₈-fracties is de vorming van paraxyleen. Aldus is het van belang om nieuwe katalysatoren te vinden, die actief bij de omzetting van een mengsel van xylenen en ethylbenzeen en selectief zijn, d.w.z., zo min mogelijk nevenreacties geven. Deze nevenreacties, die aanzienlijke reactieverliezen vormen, zijn het gevolg van de opening van naftenische ringen, al dan niet gevolgd door kra-

ken, of tevens van dismutatie- en transalkyleringsreacties van de C₈-aromatische verbindingen, die leiden tot de vorming van niet gewenste aromatische verbindingen.

Stand der techniek

5 De octrooischriften US-4.723.051 en 4.665.258 beschrijven optimaal gemaakte samenstellingen op basis van mordeniet-zeolieten en een metaal van de groep VIII, die leiden tot katalysatoren, waarmee de nevenreacties niet te verwaarlozen blijven.

10 De octrooiaanvragen FR-97/16.456 en 97/16.458 beschrijven een katalysator op basis van zeoliet EUO, die gekenmerkt is door een goede dispersie en een goede verdeling van het metaal van de groep VIII alsmede door een goede mechanische weerstand, en zijn toepassing bij de isomerisatie van C₈-
15 aromatische verbindingen. Deze katalysator leidt tot een betrekkelijk goede selectiviteit, doch de activiteit, in het bijzonder bij de omzetting van ethylbenzeen, zou nog verbeterd kunnen worden.

De zeoliet EU-1 van het structurele type EUO, die be-
20 schreven is in het octrooischrift EP-B1-42 226, bezit een een-dimensionaal microporeus netwerk, waarvan de diameter van de poriën 4,1 x 5,7 Å (1 Å = 1 Ångström = 1.10⁻¹⁰ m) bedraagt ("Atlas of Zeolites Structure types", W.M. Meier en D.H.Olson, 4de uitgave 1996). Anderzijds hebben N.A. Briscoe et al in een
25 artikel in het tijdschrift Zeolites (1988, 8, 74) getoond, dat deze ééndimensionale kanalen zijdelingse uitstulpingen met een diepte van 8,1 Å en een diameter van 6,8 x 5,8 Å bezitten. De afmeting van de kristallieten, tevens kristallen van de zeoliet EU-1 genoemd, ligt tussen 1 en 3 micron en de afmeting
30 van de aggregaten ligt tussen 425 en 1000 micron.

Het octrooischrift US-4 640 829 heeft betrekking op de zeoliet ZSM-50, die volgens de "Atlas of Zeolites Structure types", W.M. Meier en D.H. Olson, 4de uitgave, 1966, hetzelfde structurele type EUO bezit als de zeoliet EU-1. Dit octrooi-
35 schrift beschrijft een werkwijze voor de bereiding van ZSM-50,

die het vermengen van een bron van alkalimetaalionen, dibenzyl-
dimethylammoniumionen, siliciumoxide, water en aluminium-
oxide omvat.

Het octrooischrift EP-A1-51 318 heeft betrekking op de
5 zeoliet TPZ-3, die volgens de "Atlas of Zeolites Structure ty-
pes", W.M. Meier en D.H. Olson, 4de uitgave, 1996, hetzelfde
structurele type EUO bezit als de zeoliet EU-1. Dit octrooi-
schrift beschrijft de toepassing van de zeoliet TPZ-3 als ka-
talyator, bijvoorbeeld voor de isomerisatie van C₈-aromatische
10 verbindingen.

Samenvatting van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een zeoliet
van het structurele type EUO, die kristallen van zeoliet EUO
met een afmeting van minder dan 5 µm bevat, waarbij ten minste
15 een gedeelte van de kristallen van zeoliet EUO de vorm bezit-
ten van aggregaten van zeoliet EUO, die gekenmerkt is, doordat
deze aggregaten een zodanige korrelgrootte bezitten, dat de
waarde van Dv,90 kleiner dan of gelijk is aan 500 µm. De uit-
vinding heeft zeer in het bijzonder betrekking op de zeoliet
20 EU-1 van het structurele type EUO.

Belang van de uitvinding

De zeoliet EUO, bijvoorbeeld de zeoliet EU-1 zoals gede-
finieerd volgens de onderhavige uitvinding, die toegepast
wordt als katalysator in combinatie met ten minste één bind-
25 middel en ten minste één metaal gekozen uit de elementen van
de groep VIII van het Periodiek Systeem der Elementen, waarbij
dit metaal bij voorkeur afgezet is op het bindmiddel, bezit
verbeterde katalytische eigenschappen bij omzettingen van
koolwaterstoffen met betrekking tot de activiteit, zoals bij-
30 voorbeeld bij de isomerisatie van aromatische C₈-fracties,
d.w.z. mengsels, die bestaan uit xylenen en eventueel ethyl-
benzeen.

Beschrijving

De zeoliet van het structurele type EUO volgens de uit-
35 vinding moet kristallen en aggregaten van kristallen met be-

paalde eigenschappen met betrekking tot de afmeting bevatten. De zeoliet van het structurele type EUO volgens de uitvinding kan de zeoliet EU-1, de zeoliet TPZ-3 of de zeoliet ZSM-50 zijn. In het kader van de onderhavige beschrijving verstaat
5 men onder aggregaat een samenstel, dat gevormd is uit ten minste twee zeolietkristallen met ten minste één contactpunt daartussen.

De afmeting van de aggregaten wordt bepaald door bepaling van de korrelgrootte met laserdiffractie. Deze bepaling wordt
10 uitgevoerd op zeolietpoeder, dat gesuspenseerd is in water. Na een eerste bepaling wordt de suspensie onderworpen aan ultrasone trillingen gedurende 30 seconden, waarna een nieuwe bepaling wordt uitgevoerd. De toegepaste ultrasone trillingen bezitten een vermogen van 50 W en een frequentie van 50 kHz.
15 Deze procedure wordt herhaald, totdat het resultaat niet meer varieert (op $\pm 5\%$ na). De in het volume gedefinieerde grootteverdeling van de aggregaten wordt berekend uit lichtsignalen, die verzameld zijn door de detectors, en met de theorie van Fraunhofer. Men definieert $D_{v,X}$ als de diameter van de equivalente
20 lente bol, zodat X vol.% van de aggregaten na ultrasone trillingen een afmeting bezit, die kleiner is dan deze diameter. Deze eigenschappen zullen direct verkregen worden tijdens de bereiding van de zeoliet en/of volgens elke methode, die het mogelijk maakt om de afmeting van de aggregaten te verkleinen,
25 zoals bijvoorbeeld malen na de bereiding of tevens een geschikte kneedbewerking vóór de vorming.

De zeoliet van het structurele type EUO volgens de uitvinding bevat ten minste één element X gekozen uit silicium en germanium en ten minste één element T gekozen uit de groep van
30 aluminium, ijzer, gallium, borium, titaan, vanadium, zirkonium, molybdeen, arseen, antimoon, chroom en mangaan, bij voorkeur aluminium, gallium, ijzer en borium, waarbij de totale atomaire verhouding X/T groter dan of gelijk aan 5 is. De zeoliet is gekenmerkt, doordat de afmeting van de zeolietkristal-
35 len, met inbegrip van de grenzen, kleiner moet zijn dan $5 \mu\text{m}$,

bij voorkeur kleiner dan $0,5 \mu\text{m}$ en meer in het bijzonder kleiner dan $0,2 \mu\text{m}$, waarbij ten minste een gedeelte van de zeolietkristallen hergroepeerd is in de vorm van aggregaten, en deze kristalaggregaten een zodanige korrelgrootte bezitten, dat de waarde van $D_{v,90}$ kleiner dan of gelijk is aan $500 \mu\text{m}$, bij voorkeur $D_{v,90}$ kleiner dan of gelijk is aan $400 \mu\text{m}$, meer bij voorkeur $D_{v,90}$ kleiner dan of gelijk is aan $200 \mu\text{m}$ en nog meer bij voorkeur $D_{v,90}$ kleiner dan of gelijk is aan $50 \mu\text{m}$.

Volgens een eerste werkwijze voor de bereiding van de zeoliet EUO volgens de uitvinding kan de regeling van de afmeting van de zeolietkristallen en de kristalaggregaten uitgevoerd worden tijdens de bereiding en hangt af van het geheel van de kristallisatieprocessen, die geregeld worden door de syntheseparameters. Van deze parameters kunnen de oververzadiging (concentratie van de reagentia), de pH (basiciteit), de ionsterkte (toevoeging van zouten), de toevoeging van vaste kiemen, het temperatuursverloop en de eigenschappen van het mengen en roeren genoemd worden.

De zeoliet van het structurele type EUO volgens de uitvinding wordt bijvoorbeeld verkregen volgens een werkwijze, die de reactie van een waterig mengsel met ten minste één bron van ten minste één element X gekozen uit silicium en germanium, ten minste één bron van ten minste één element T gekozen uit aluminium, ijzer, gallium, borium, titaan, vanadium, zirkonium, molybdeen, arseen, antimoon, chroom en mangaan, ten minste één organische stikstofverbinding Q gekozen uit de alkylderivaten van polymethyleen- α - ω -diammoniumzout, een amine-afbraakproduct van het derivaat, voorlopers van het derivaat, dibenzyl-dimethylammoniumzout en voorlopers van dit zout omvat. De reactie van het mengsel wordt voortgezet tot de kristallisatie van de zeoliet. Het alkylderivaat van polymethyleen- α - ω -diammoniumzout, dat meer in het bijzonder toegepast wordt voor de bereiding van de zeoliet EU-1, wordt gedefinieerd door de formule $R_1R_2R_3 N^+ (CH_2)_n N^+ R_4R_5R_6$, waarin n tussen 3 en 14 ligt en R_1 tot en met R_6 al dan niet gelijk zijn

aan alkyl- of hydroxyalkylgroepen met 1 tot 8 koolstofatomen en met een of meer hydroxylgroepen kunnen voorstellen en tot vijf van de groepen R_1 tot en met R_6 waterstof kunnen zijn.

Het reactiemengsel wordt geroerd. Bijvoorbeeld wordt het roeren van het mengsel uitgevoerd onder toepassing van ten minste twee aanzienlijk verschillende roersnelheden. Bij voorkeur roert men met een eerste roersnelheid, waarna men roert met een tweede roersnelheid, die aanzienlijk hoger is dan de eerste roersnelheid. Aldus is bijvoorbeeld de tweede roersnelheid ten minste 5% groter dan de eerste roersnelheid, of ten minste 20% groter dan de eerste roersnelheid, of ten minste 50% groter dan de eerste roersnelheid. De duur van het roeren, waarbij men roert onder de toepassing van de eerste roersnelheid, vormt bijvoorbeeld 90% van de totale roertijd of bijvoorbeeld 95% van de totale roertijd.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm, die al dan niet onafhankelijk is van de voorgaande uitvoeringsvorm, kunnen kiemen S van ten minste één zeoliet, die gelijk is aan of verschilt van de zeoliet EUO, eventueel toegepast worden tijdens de synthese. In het algemeen moet de afmeting van de kiemdeeltjes geijkt worden tussen 0,005 en 500 μm , bij voorkeur tussen 0,01 en 250 μm .

Aldus kan men gebruik maken van kiemen van ten minste één zeoliet, bijvoorbeeld van het structurele type LTA, LTL, FAU, MOR, MAZ, OFF, FER, ERI, BEA, MFI, MTW. MTT, LEV, TON en NES, IM-5 of een zeoliet NU-85, NU-86, NU-88, of een zeoliet van het structurele type EUO. Bij voorkeur gebruikt men als kiemen kiemen van ten minste één zeoliet van het structurele type LTA, FAU, MOR, MFI, EUO.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm verschillen de kiemen van de zeoliet EUO. Ze kunnen verschillen van de zeoliet EUO volgens de uitvinding door hun structurele type of door de chemische samenstelling van hun kristalskelet.

De kiemen S worden direct na hun bereiding of na onderworpen te zijn aan ten minste één van de trappen, gekozen uit

de volgende trappen na de bereiding: wassen, drogen, calcineren en ionenuitwisseling, toegevoegd worden. De kiemen kunnen toegevoegd worden op een willekeurig moment van de bereiding van de zeoliet EUO. De kiemen kunnen tegelijkertijd toegevoegd worden als de voorlopers van de metaaloxiden en het organische structureringsmiddel, of de kiemen kunnen eerst toegevoegd worden aan het waterige mengsel of tevens kunnen de kiemen toegevoegd worden na de toevoeging van de voorlopers van de oxiden en het structureringsmiddel, en bij voorkeur worden de kiemen toegevoegd na een ten minste gedeeltelijke homogenisatie van het waterige mengsel, dat de voorlopers van de metaaloxiden en het structureringsmiddel bevat.

Volgens een andere bijzondere uitvoeringsvorm, die al dan niet onafhankelijk is van de voorgaande uitvoeringsvormen, kan het voordelig zijn om aan het reactiemilieu ten minste één alkalimetaalzout of ammoniumzout P toe te voegen. Bijvoorbeeld kunnen sterke zuurgroepen zoals bromide, chloride, jodide, sulfaat, fosfaat of nitraat, of zwakke zuurgroepen zoals organische zuurgroepen, bijvoorbeeld citraat of acetaat genoemd worden. Dit zout kan de kristallisatie van de zeolieten van het structurele type EUO, bijvoorbeeld de zeoliet EU-1, uit het reactiemengsel versnellen en kan de afmeting en de vorm van de kristallen van deze zeolieten beïnvloeden.

Het bij de bereiding van de zeoliet van het structurele type EUO toegepaste mengsel bezit in het algemeen de volgende samenstelling, uitgedrukt in de vorm van oxiden:

	XO_2/T_2O_3	ten minste 10
	OH^-/XO_2	0,002 tot 2,0
	Q/XO_2	0,002 tot 2,0
30	$Q/(M^+ + Q)$	0,1 tot 1,0
	H_2O/XO_2	1 tot 500
	P/XO_2	0 tot 5
	S/XO_2	0 tot 0,1

waarin:

35 X silicium en/of germanium is,

T ten minste één element gekozen uit aluminium, ijzer, gallium, borium, titaan, vanadium, zirkonium, molybdeen, arseen, antimoon, chroom en mangaan is,

M' een alkalimetaalion of het ammoniumion voorstelt,

5 Q het organische structureringsmiddel of de ontledingsproducten van het derivaat of de voorlopers van het derivaat voorstelt,

S de zeolietkiemen, uitgedrukt in de gedroogde, gecalcineerde of uitgewisselde vorm, voorstelt, en

10 P het alkalimetaalzout of ammoniumzout voorstelt.

M' en/of Q kunnen aanwezig zijn in de vorm van hydroxiden of zouten van anorganische of organische zuren, mits aan het criterium OH^-/XO_2 wordt voldaan. Het alkalimetaal (M'), waaraan de voorkeur wordt gegeven, is natrium.

15 Het reactiemengsel wordt gewoonlijk tot reactie gebracht onder autogene druk, eventueel met toevoer van een gas, bijvoorbeeld stikstof, bij een temperatuur tussen 85 en 250 C totdat zich kristallen van de zeoliet van het structurele type EUO vormen, hetgeen 1 minuut tot verscheidene maanden kan du-
20 ren afhankelijk van de aard en de samenstelling van de reagentia, de wijze van verwarming en vermenging, de werkteemperatuur en het roeren.

Na afloop van de reactie wordt de vaste fase verzameld op een filter en gewassen en is dan gereed voor de volgende be-
25 werkingen zoals drogen, calcineren en ionenuitwisseling.

Wanneer het preparaat van het materiaal van het structurele type EUO de zeoliet EU-1 is, zijn de alkylderivaten van polymethyleen- α - ω -diammoniumzout onder andere de alkylderivaten van hexamethyleen- α - ω -diammoniumzout en in het bijzonder
30 de gemethyleerde hexamethyleen- α - ω -diammoniumzouten en nog meer in het bijzonder de 1,6-N,N,N,N',N',N'-hexamethylhexamethyleendiammoniumzouten, bijvoorbeeld het halogenide, hydroxide, sulfaat, silicaat of aluminaat. De alkylderivaten van polymethyleen- α - ω -diammoniumzouten kunnen verkregen worden uit
35 voorlopers. Geschikte voorlopers van de alkylderivaten van po-

lymethyleen- α - ω -diammoniumzouten kunnen toegepast worden en zijn in het bijzonder de verwante diaminen tezamen met alcoholen, alkylhalogeniden of alkaandiolen of verwante alkaanhalogeniden tezamen met alkylaminen, bij voorkeur trialkylaminen. Ze kunnen als zodanig in situ toegepast worden of kunnen gezamenlijk voorverwarmd worden in het reactievat, bij voorkeur in oplossing vóór de toevoeging van de andere reagentia, die noodzakelijk zijn voor de bereiding van de zeoliet EU-1.

In het geval van de bereiding van de zeoliet ZSM-50 kan het organische structureringsmiddel Q een dibenzyl dimethylammoniumzout zijn, zoals het halogenide, hydroxide, sulfaat, silicaat of aluminaat. De dibenzyl dimethylammoniumzouten kunnen verkregen worden uit voorlopers. Geschikte voorlopers zijn benzyl dimethylamine en benzyl halogenide of benzyl alcohol. Ze kunnen als zodanig in situ toegepast worden of kunnen tezamen voorverwarmd worden in het reactievat, bij voorkeur in oplossing vóór de toevoeging van de andere reagentia, die noodzakelijk zijn voor de bereiding van de zeoliet ZSM-50.

Het bij voorkeur toegepaste element X is silicium en het bij voorkeur toegepaste element T is aluminium.

De bron van silicium kan een van de bronnen zijn, waarvan de toepassing gewoonlijk wordt overwogen voor de bereiding van zeolieten, bijvoorbeeld poedervormig vast siliciumdioxide, siliciumzuur, colloïdaal siliciumdioxide of siliciumdioxide in oplossing. Van de bruikbare poedervormige siliciumdioxiden kunnen de geprecipiteerde siliciumdioxiden, in het bijzonder degene, die verkregen zijn door precipitatie uit een oplossing van een alkalimetaalsilicaat, zoals de producten ZEOSIL of TIXOSIL van Rhône-Poulenc, de door pyrogene destillatie verkregen siliciumdioxiden zoals de door Degussa geproduceerde aërosils en de door Cabot geproduceerde Cabosil en de siliciumdioxidegels genoemd worden. Colloïdale siliciumdioxiden met verschillende korrelgrootten kunnen toegepast worden, zoals degene, die verkocht worden onder de gedeponeerde handelsmerken "LUDOX" van Dupont en "SYTON" van Monsanto. De bruikbare

opgeloste siliciumdioxiden zijn in het bijzonder de in de handel verkrijgbare oplosbare glassoorten of silicaten, die 0,5 tot 6,0 en in het bijzonder 2,0 tot 4,0 mol SiO_2 per mol alkalimetaaloxide bevatten, en de silicaten, die verkregen zijn door oplossen van siliciumdioxide in een alkalimetaalhydroxide, een kwaternair ammoniumhydroxide of een mengsel daarvan.

De bron van aluminium is op de meest voordelige wijze natriumaluminaat, doch kan tevens aluminium, een aluminiumzout, bijvoorbeeld het chloride, nitraat of sulfaat, een aluminiumalcoholaat of de aluminiumoxide zelf, dat bij voorkeur in een gehydrateerde vorm of hydrateerbare vorm zou moeten zijn, zoals colloïdaal aluminiumoxide, pseudo-boehmiet, boehmiet, gamma-aluminiumoxide of het alfa- of bèta-trihydraat zijn.

Men kan mengsels van de eerder genoemde bronnen toepassen. Gecombineerde bronnen van silicium en aluminium kunnen tevens toegepast worden, zoals de amorfe siliciumdioxide-aluminiumoxiden of bepaalde kleisoorten.

Ter verkrijging van de waterstof-vorm van de zeoliet met de structuur EUO volgens de uitvinding kan men een ionenuitwisseling uitvoeren met een zuur, in het bijzonder een sterk anorganisch zuur zoals chloorwaterstofzuur, zwavelzuur of salpeterzuur, of een ammoniumverbinding zoals een ammoniumzout, zoals ammoniumchloride, ammoniumsulfaat of ammoniumnitraat. De ionenuitwisseling kan uitgevoerd worden door verdunning in een of meer malen met de ionenuitwisselingsoplossing. De zeoliet wordt gewoonlijk gecalcineerd vóór of na de ionenuitwisseling, bij voorkeur daarvoor om elke geadsorbeerde organische stof te vermijden, voorzover de ionenuitwisseling daarvan gemak ondervindt.

Volgens een andere werkwijze voor de bereiding van de zeoliet volgens de uitvinding, die al dan niet onafhankelijk is van de voorgaande bereidingswijzen, wordt de zeoliet volgens de uitvinding verkregen door een na de bereiding uitgevoerde maalbewerking. Dit malen wordt uitgevoerd op een zeoliet met een $D_v,90$ van de aggregaten van meer dan $500 \mu\text{m}$. Elke, de vak-

man bekende maaltechniek is geschikt. Dit malen kan uitgevoerd worden op de ruwe gesynthetiseerde zeoliet, na het calcineren of na kationenuitwisseling, en zal bij voorkeur uitgevoerd worden op de gecalcineerde en uitgewisselde zeoliet, langs
 5 droge of vochtige weg, mits het malen de kristalliniteit van de zeoliet niet aantast.

Volgens een andere werkwijze voor de bereiding van de zeoliet volgens de uitvinding, die al dan niet onafhankelijk is van de voorgaande bereidingswijzen, kan de regeling van de af-
 10 meting van de kristalaggregaten tevens verkregen worden door aanpassen van de omstandigheden tijdens het kneden voorafgaand aan de vorming.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een katalysator, die een zeoliet EUO bevat, die gekenmerkt is door zodanige
 15 korrelgrootten van zijn kristallen en kristalaggregaten, dat de kristallen van de zeoliet EUO een afmeting van minder dan 5 μm bezitten, waarbij ten minste een gedeelte van deze zeolietkristallen hergroepeerd zijn in de vorm van aggregaten, zodanig, dat de aggregaten een waarde van $D_{v,90}$ van 500 μm of minder
 20 bezitten.

De gevormde katalysator bevat:

- ten minste één zeoliet met de structuur EUO, bijvoorbeeld de zeoliet EU-1, die gekenmerkt is door zodanige korrelgrootten van zijn kristallen en kristalaggregaten, dat de kristallen
 25 van de zeoliet EUO een afmeting van minder dan 5 μm , bij voorkeur minder dan 0,5 μm en in het bijzonder minder dan 0,2 μm bezitten, en de kristallenaggregaten een zodanige korrelgrootte moeten bezitten, dat $D_{v,90}$ 500 μm , bij voorkeur $D_{v,90}$ 400 μm , meer bij voorkeur $D_{v,90}$ 200 μm en
 30 zeer bij voorkeur $D_{v,90}$ 50 μm ,
- ten minste één metaal van de groep VIII van het Periodiek Systeem der Elementen, Handbook of Physics and Chemistry, 76e uitgave, bij voorkeur gekozen uit de groep van palladium en platina en meer bij voorkeur platina,
- 35 • ten minste één bindmiddel, bij voorkeur aluminiumoxide,

- eventueel ten minste één element behorende tot de groep van de elementen van de groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB van het Periodiek Systeem der Elementen, bij voorkeur tin of indium, en

- 5 • eventueel zwavel.

Meer in het bijzonder bevat de katalysator in het algemeen ten opzichte van het gewicht van de katalysator:

- 1-90 gew.%, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur 3-60 gew.%, met inbegrip van de grenzen, en meer in het bijzonder
10 4-40 gew.%, met inbegrip van de grenzen, van ten minste één zeoliet met de structuur EUO, waarvan de kristallen en kristalaggregaten de in de onderhavige uitvinding beschreven korrelgrootten bezitten, waarbij de zeoliet ten minste één element X gekozen uit germanium en silicium en ten minste
15 één element T gekozen uit de groep van aluminium, ijzer, gallium, borium, titaan, vanadium, zirkonium, molybdeen, arseen, antimoon, chroom en mangaan, bij voorkeur aluminium en borium bevat, waarvan de atomaire verhouding X/T groter dan of gelijk is aan 5,
- 0,01-10 gew.%, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur 0,01-2 gew.%, met inbegrip van de grenzen, en meer in het bijzonder 0,05-1,0 gew.%, met inbegrip van de grenzen, van ten minste één metaal van de groep VIII van het Periodiek Systeem der Elementen, bij voorkeur gekozen uit de groep van
25 platina en palladium en meer bij voorkeur platina,
- eventueel 0,01-10 gew.%, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur 0,01-2 gew.%, met inbegrip van de grenzen, en meer in het bijzonder tussen 0,05 en 1,0 gew.%, met inbegrip van de grenzen, van ten minste één element uit de groepen IB,
30 IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB van het Periodiek Systeem der Elementen, bij voorkeur gekozen uit de groep van tin en indium,
- eventueel zwavel, waarvan het gehalte zodanig is, dat de verhouding van het aantal zwavelatomen tot het aantal afge-

zette metaalatomen van de groep VIII tussen 0,5 en 2 ligt, met inbegrip van de grenzen, en

- voor de rest tot 100 gew.% ten minste één bindmiddel, bij voorkeur aluminiumoxide.

5 Elke methode voor de vorming is geschikt voor de onderhavige katalysator. Bijvoorbeeld kan men gebruik maken van tabletteren of extruderen. De katalysator kan tevens de vorm bezitten van bolletjes.

De vorming van de katalysator volgens de uitvinding is in
10 het algemeen zodanig, dat de katalysator bij voorkeur de vorm bezit van geëxtrudeerde deeltjes of bolletjes met het oog op zijn toepassing. De omstandigheden van deze bewerking worden zodanig aangepast, dat de afmeting van de aggregaten van de zeoliet EUO een zodanige korrelgrootte bezit, dat Dv,90
15 50 μm bevat.

Elke zeoliet van het structurele type EUO, die de vakman bekend is en aan de criteria voor de korrelgrootte van de onderhavige uitvinding voldoet, kan toegepast worden in de katalysator. Aldus kan bijvoorbeeld de als basis voor de bereiding
20 van deze katalysator toegepaste zeoliet de ruwe gesynthetiseerde zeoliet EU-1 met de vereiste eigenschappen met betrekking tot de verhouding X/T zijn. De toegepaste zeoliet kan tevens ZSM-50 of TPZ-3 zijn. Men kan in het algemeen overgaan tot een calcineren en vervolgens tot ten minste één ionenuitwisseling in ten minste één oplossing van NH_4NO_3 , ter verkrijging van een zeoliet, waarvan het resterende natriumgehalte
25 meer of minder groot is.

De zeoliet van het structurele type EUO, bijvoorbeeld de zeoliet EU-1, die aanwezig is in de katalysator volgens de
30 uitvinding, bevindt zich ten minste gedeeltelijk, bij voorkeur vrijwel geheel in de zure vorm, dat wil zeggen in de waterstof-vorm (H^+), waarbij het natriumgehalte bij voorkeur zodanig is, dat de atomaire verhouding Na/T kleiner is dan 0,5, bij voorkeur kleiner dan 0,1 en meer in het bijzonder kleiner dan
35 0,02.

Het bindmiddel (of de matrix) in de volgens de onderhavige uitvinding toegepaste katalysator bestaat in het algemeen uit ten minste één element gekozen uit de groep van de kleisoorten, magnesiumoxide, aluminiumoxiden, siliciumdioxiden, titaanoxide, boriumoxide, zirkoniumoxide, aluminiumfosfaten, titaanfosfaten, zirkoniumfosfaten en siliciumdioxidealuminiumoxiden. Men kan tevens gebruik maken van kool. Bij voorkeur is het bindmiddel een aluminiumoxide. De metalen kunnen alle op dezelfde wijze of volgens verschillende methoden opgenomen worden, op elk moment van de bereiding, vóór of na de vorming en in een willekeurige volgorde. Bovendien kunnen tussenliggende behandelingen zoals bijvoorbeeld een calcineren en/of een reductie uitgevoerd worden tussen de afzettingen van de verschillende metalen.

De bereiding van de katalysator kan uitgevoerd worden volgens elke de vakman bekende methode. Ten minste één element van de groep VIII wordt opgenomen in de zeoliet of in het bindmiddel, bij voorkeur in het bindmiddel vóór of na de vorming.

Een bij voorkeur toegepaste werkwijze bestaat uit het vormen van een mengsel van de matrix en de zeoliet gevolgd door een vormingsbewerking. De vormingsbewerking wordt in het algemeen gevolgd door een calcinering, in het algemeen bij een temperatuur tussen 250°C en 600°C met inbegrip van de grenzen. Ten minste één element van de groep VIII van het Periodiek Systeem der Elementen wordt na deze calcinering ingevoerd, bij voorkeur door selectieve afzetting op het bindmiddel. Deze elementen worden in de praktijk voor meer dan 90% volledig afgezet op het bindmiddel op een de vakman bekende wijze door regeling van de tijdens deze afzetting toegepaste parameters, zoals bijvoorbeeld de aard van de voor de uitvoering van deze afzetting toegepaste voorloper.

Ten minste één element van de groep VIII wordt bij voorkeur afgezet op het mengsel van zeoliet en bindmiddel, dat tevoren volgens elke de vakman bekende methode is gevormd. Een

dergelijke afzetting wordt bijvoorbeeld uitgevoerd volgens een droge impregneringsmethode, een impregneringsmethode met een overmaat of een ionenuitwisseling. Alle voorlopers zijn geschikt voor de afzetting van deze elementen. Bij voorkeur past men een anionenuitwisseling toe met hexachloorplatinazuur en/of hexachloorpalladiumzuur in aanwezigheid van een mededingend middel, bijvoorbeeld chloorwaterstofzuur. In dat geval wordt het metaal vrijwel voor meer dan 90% volledig afgezet op het bindmiddel en vertoont het een goede dispersie en een goede macroscopische verdeling door de katalysatorkorrel, hetgeen een bij voorkeur toegepaste bereidingswijze vormt.

Bijvoorbeeld bestaat één van de werkwijzen voor de bereiding van de katalysator, die bij de onderhavige uitvinding wordt toegepast, uit het kneden van de zeoliet in een vochtige matrixgel (in het algemeen verkregen door mengen van ten minste één zuur en één matrixpoeder), bijvoorbeeld aluminiumoxide gedurende een tijd, die noodzakelijk is om een goede homogeniteit van de aldus verkregen pasta te verkrijgen, of bijvoorbeeld gedurende een tiental minuten, en vervolgens uit het doorvoeren van de pasta door een spindop ter vorming van geëxtrudeerde deeltjes. Vervolgens wordt na drogen, bijvoorbeeld gedurende enkele uren bij ongeveer 120°C in een stoof, en na calcineren, bijvoorbeeld gedurende 2 uur bij ongeveer 500°C, ten minste één element, bijvoorbeeld platina, afgezet, bijvoorbeeld door anionenuitwisseling met hexachloorplatinazuur in aanwezigheid van een mededingend middel (bijvoorbeeld chloorwaterstofzuur), waarbij deze afzetting gevolgd wordt door een calcinering, bijvoorbeeld gedurende ongeveer 2 uur bij ongeveer 500°C.

Eventueel wordt ten minste één element gekozen uit de elementen van de groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB toegevoegd. Men kan de elementen van de groep VIII en de groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB afzonderlijk toevoegen in een willekeurig stadium van de bereiding van de katalysator, of tegelijkertijd in ten minste één enkele trap. Wanneer ten min-

ste één element van de groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB gescheiden wordt toegevoegd, verdient het de voorkeur om het toe te voegen vóór het element van de groep VIII. Alle de vakman bekende afzettingsmethoden en alle voorlopers zijn geschikt.

Platina wordt in het algemeen ingevoerd in de matrix in de vorm van hexachloorplatinazuur, doch voor elk edelmetaal kunnen tevens ammoniakverbindingen toegepast worden, waarbij dan het edele metaal afgezet wordt in de zeoliet, of kunnen 10 verbindingen zoals bijvoorbeeld ammoniumchlorplatinaat, platinadicarbonyldichloride, hexahydroxyplatinazuur, palladiumchloride en palladiumnitraat toegepast worden.

Tevens kunnen bijvoorbeeld de platina(II)tetramminezouten met de formule $Pt(NH_3)_4X_2$, de platina(IV)hexaminezouten met de 15 formule $Pt(NH_3)_6X_4$, de platina(IV)halogenopentaminezouten met de formule $(PtX(NH_3)_5X_3$, de platina(IV)tetrahalogenodiamminezouten met de formule $PtX_4(NH_3)_2$; de complexen van platina met gehalogeneerde polyketonen en de halogeenvbindingen met de formule $H(Pt(acac)_2X)$ genoemd worden, waarin X een halogeena- 20 toom gekozen uit de groep van chloor, fluor, broom en jodium en bij voorkeur chloor is, en acac de van acetylaceton afgeleide groep $C_5H_7O_2$ is.

De opname van het edelmetaal van de platinagroep wordt bij voorkeur uitgevoerd door impregneren met behulp van een 25 waterige of organische oplossing van een van de eerder genoemde organometaalverbindingen. Als bruikbare organische oplosmiddelen kunnen de paraffinische, naftenische of aromatische koolwaterstoffen met 4-12 koolstofatomen en de gehalogeneerde organische verbindingen met bijvoorbeeld 1-12 koolstofatomen 30 per molecuul genoemd worden. Bijvoorbeeld kunnen n-heptaan, methylcyclohexaan, toluen en chloroform genoemd worden. Men kan tevens gebruik maken van mengsels van oplosmiddelen.

Het toegevoegde element, dat eventueel nog wordt opgenomen en gekozen wordt uit de groep van de elementen van de 35 groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB, kan opgenomen worden

met behulp van verbindingen zoals bijvoorbeeld chloriden, bromiden en nitraten, en alkylverbindingen van elementen van de groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB, of bijvoorbeeld tin en indium, alkyltinverbindingen, indiumnitraat en indiumchloride.

Dit element kan tevens opgenomen worden in de vorm van ten minste één organische verbinding, die gekozen wordt uit de groep van de complexen van dit element, in het bijzonder de polyketoncomplexen van het metaal en de koolwaterstofmetaalverbindingen zoals de alkyl-, cycloalkyl-, aryl- en alkylarylmetaalverbindingen. In het laatste geval wordt de opname van het metaal met voordeel uitgevoerd met behulp van een oplossing van de organometaalverbinding van het metaal in een organisch oplosmiddel. Men kan tevens gebruik maken van gehalogeneerde organische verbindingen van het metaal. Als metaalverbindingen kunnen in het bijzonder tetrabutyltin in het geval van tin en trifenylindium in het geval van indium genoemd worden. Het impregneringsoplosmiddel wordt gekozen uit de groep van de paraffinische, naftenische of aromatische koolwaterstoffen met 4-12 koolstofatomen per molecuul en de gehalogeneerde organische verbindingen met 1-12 koolstofatomen per molecuul. Bijvoorbeeld kunnen n-heptaan, methylcyclohexaan en chloroform genoemd worden. Men kan tevens gebruik maken van mengsels van de eerder genoemde oplosmiddelen.

Het toegevoegde metaal kan eventueel opgenomen worden op elk moment van de bereiding, bij voorkeur vóór de afzetting van een of meer metalen van de groep VIII. Wanneer dit metaal opgenomen wordt vóór het edele metaal, wordt de toegepaste metaalverbinding in het algemeen gekozen uit de groep van een halogenide, nitraat, acetaat, tartraat, carbonaat en oxalaat van het metaal. De opname wordt dan met voordeel uitgevoerd in een waterige oplossing. Het metaal kan echter tevens opgenomen worden met behulp van een oplossing van een organometaalverbinding van het metaal, bijvoorbeeld tetrabutyltin. In dat ge-

7013892

val voert men alvorens over te gaan tot de opname van ten minste één edelmetaal, een calcinerings onder lucht uit.

De bereiding van de katalysator omvat in het algemeen een calcinerings, gewoonlijk bij een temperatuur tussen ongeveer 5 250°C en 600°C, met inbegrip van de grenzen, gedurende een tijd van ongeveer 0,5 tot 10 uur, bij voorkeur voorafgegaan door een droogbehandeling, bijvoorbeeld in een stoof, bij een temperatuur tussen de omgevingstemperatuur en 250°C, bij voorkeur tussen 40 en 200°C. Deze droogtrap wordt bij voorkeur 10 uitgevoerd tijdens de temperatuursstijging, die noodzakelijk is om deze calcinerings uit te voeren.

Wanneer de katalysator volgens de onderhavige uitvinding zwavel bevat, wordt het zwavel opgenomen in de gecalcineerde, gevormde katalysator, die het eerdergenoemde metaal of de eerdergenoemde metalen bevat, ofwel in situ vóór de katalytische 15 reactie, ofwel ex situ. De eventuele sulfiderings vindt plaats na de reductie. In het geval van een sulfiderings in situ vindt de reductie, wanneer de katalysator niet tevoren gereduceerd is, plaats vóór de sulfiderings. In het geval van een sulfiderings 20 ring ex situ, voert men de reductie en vervolgens de sulfiderings uit. De sulfiderings wordt uitgevoerd in aanwezigheid van waterstof onder de toepassing van elk de vakman bekend sulfideringsmiddel, zoals bijvoorbeeld dimethylsulfide of waterstofsulfide. Bijvoorbeeld wordt de katalysator behandeld met 25 een voeding, die dimethylsulfide bevat, in aanwezigheid van waterstof, met een zodanige concentratie, dat de atomaire verhouding van zwavel tot metaal 1,5 bedraagt. De katalysator wordt vervolgens gedurende ongeveer 3 uur op ongeveer 400°C onder een stroom waterstof gehouden voordat de voeding wordt 30 geïnjecteerd.

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt toegepast bij isomerisatiereacties van een aromatische C₈-fractie, die bijvoorbeeld ofwel een mengsel van xylenen, ofwel ethylbenzeen, ofwel een mengsel van xyleen (xylenen) en ethyl-

benzeen bevat. Deze werkwijze wordt in het algemeen uitgevoerd onder de volgende werkomstandigheden:

- tussen 300°C en 500°C, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur tussen 320°C en 450°C, met inbegrip van de grenzen, en meer in het bijzonder tussen 340°C en 430°C, met inbegrip van de grenzen,
- een partiële waterstofdruk tussen 0,3 en 1,5 MPa, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur tussen 0,4 en 1,2 MPa, met inbegrip van de grenzen, en meer in het bijzonder tussen 0,6 en 1,2 MPa, met inbegrip van de grenzen,
- een totale druk tussen 0,45 en 1,9 MPa, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur tussen 0,6 en 1,5 MPa, met inbegrip van de grenzen,
- een ruimtelijke toevoersnelheid, uitgedrukt in kg voeding per kg katalysator en per uur, tussen 0,25 en 30 u⁻¹, met inbegrip van de grenzen, bij voorkeur tussen 1 en 25 u⁻¹, met inbegrip van de grenzen, en meer in het bijzonder tussen 2 en 15 u⁻¹, met inbegrip van de grenzen.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe.

Voorbeelden 1 en 2 (vergelijkend): Zeolieten EU-1 met verschillende verhoudingen Si/Al en korrelgrootten van kristalaggregaten, die niet in overeenstemming zijn met de uitvinding, en katalysatoren, die deze zeolieten bevatten.

De ruwe gesynthetiseerde zeolieten EU-1, Z1 en Z2, die het organische structureringsmiddel, silicium en aluminium bevatten, bezitten respectievelijk een totale atomaire verhouding Si/Al van 14,2 en 36,1, kristalgrootten tussen 20 en 30 nm en tussen 30 en 50 nm en een gewichtsgehalte aan natrium ten opzichte van het gewicht van de droge zeoliet EU-1 van ongeveer 0,85% en 0,5%.

Deze zeolieten EU-1 worden eerst gedurende 6 uur onderworpen aan een zogenaamde droge calcinerings bij 550°C onder een stroom lucht (1 l/g/u). Vervolgens worden de verkregen vaste stoffen onderworpen aan drie ionenuitwisselingen in een 10 N NH₄NO₃-oplossing, bij ongeveer 100°C, gedurende 4 uur voor

elke uitwisseling en met een verhouding van het volume van de oplossing tot het gewicht van de droge zeoliet van $10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Na afloop van deze behandelingen bezitten de zeolieten EU-1, Z1' en Z2' in de NH_4 -vorm, respectievelijk een totale
5 atomaire verhouding Si/Al van 15,6 en 36,1 en een gewichtsgehalte aan natrium ten opzichte van het gewicht van de droge zeoliet EU-1 van 55 dpm en 80 dpm.

In het geval van de zeoliet Z1' leidt de bepaling van de korrelgrootte met een laser vóór de toepassing van ultrasone
10 trillingen tot $Dv,90 = 905 \mu\text{m}$ en na in totaal 15,5 min ultrasone trillingen tot $Dv,90 = 580 \mu\text{m}$.

In het geval van de zeoliet Z2' verkrijgt men volgens deze techniek vóór de ultrasone trillingen $Dv,90 = 715 \mu\text{m}$ en na
in totaal 15,5 min ultrasone trillingen $Dv,90 = 565 \mu\text{m}$.

De zeolieten EU-1 worden vervolgens gevormd door extruderen met een aluminiumoxidegel om na drogen en calcineren onder
15 droge lucht dragers S1 en S2 te verkrijgen, die bestaan uit geëxtrudeerde deeltjes met een diameter van 1,4 mm en 10 gew.% zeoliet EU-1 in de H-vorm en 90% aluminiumoxide bevatten.

De aldus verkregen dragers S1 en S2 worden onderworpen aan anionenuitwisselingen met hexachloorplatinazuur in aanwezigheid van een mededingend middel (chloorwaterstofzuur), zodat
20 0,3 gew.% platina ten opzichte van de katalysator wordt afgezet. De vochtige vaste stoffen worden vervolgens 12 uur bij 120°C gedroogd en 1 uur onder een stroom droge lucht bij een temperatuur van 500°C gecalcineerd.

De aldus verkregen katalysatoren A en B bevatten 10,0 gew.% zeoliet EU-1 in de waterstof-vorm, 89,7 gew.% aluminiumoxide en 0,3 gew.% platina.

30 Voorbeelden 3 en 4 (uitvinding): Zeolieten EU-1 met verschillende verhoudingen Si/Al met een korrelgrootte volgens de uitvinding, die verkregen zijn door malen van de zeolieten Z1' en Z2' en overeenkomstige katalysatoren.

Men gebruikt de in het voorgaande voorbeeld beschreven
35 zeolieten EU-1, Z1' en Z2'. Vóór de extrusie neemt men een

droge maaltrap op, die leidt tot de zeolieten, die aangeduid worden als Z3 en Z4. De röntgendiffractiepatronen tonen, dat de mate van kristalliniteit van de zeolieten niet gewijzigd wordt tijdens de maaltrap en de MEB-microscopie toont, dat de
5 kristallen niet gewijzigd zijn (afmeting tussen 20-50 nm).

De bepalingen van de korrelgrootte met een laser leiden voor Z3 tot $Dv,90 = 56,4 \mu\text{m}$ vóór de ultrasone trillingen en $Dv,90 = 45,9 \mu\text{m}$ na 3,5 min ultrasone trillingen, en in het geval van Z4 tot $Dv,90 = 11,0 \mu\text{m}$ vóór de ultrasone trillingen en
10 $Dv,90 = 10,6 \mu\text{m}$ na 0,5 min ultrasone trillingen.

Deze zeolieten EU-1 worden vervolgens gevormd door extruderen zoals reeds beschreven is in het voorgaande voorbeeld.

De aldus verkregen dragers S3 en S4 worden toegepast voor de bereiding van de katalysatoren C en D volgens dezelfde me-
15 thoden als toegepast in het geval van de katalysatoren A en B.

De aldus verkregen katalysatoren C en D bevatten 10,0 gew.% zeoliet EU-1 in de waterstof-vorm, 89,7 gew.% aluminiumoxide en 0,3 gew.% platina.

Voorbeelden 5 en 6 (uitvinding): Zeolieten EU-1 met verschillende verhoudingen Si/Al, met tijdens de synthese verkregen korrelgrootten van kristalaggregaten volgens de uitvinding, en overeenkomstige katalysatoren.
20

Men bereidt de oplossing 1, die bestaat uit silicium en structureringsmiddel, door verdunnen van hexamethoniumbromide
25 (Fluka, 97%) in 80% van het water, dat noodzakelijk is voor de vorming van het gel, en vervolgens toevoegen van het sol van colloïdaal siliciumdioxide (Ludox HS40, Dupont, 40% SiO_2). Men lost vervolgens het vaste natriumhydroxide (Prolabo, 99%) en het vaste natriumaluminaat (Prolabo, 46%, Al_2O_3 , 33% Na_2O) op in
30 10% van het water, dat noodzakelijk is voor de vorming van het gel, ter vorming van de oplossing 2. Men voegt de oplossing 2 onder roeren toe aan de oplossing 1, en vervolgens de rest van het water (10%). Men mengt tot homogeen. Men laat het verkregen mengsel in een autoclaaf van 1000 ml onder roeren met 300
35 omw/min gedurende 120 uur en vervolgens onder roeren met 450

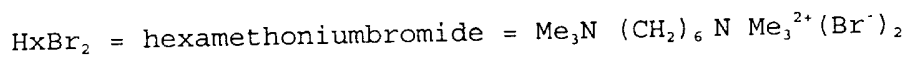
omw/min gedurende 5 uur (voorbeeld 5) en onder roeren met 300 omw/min gedurende 92 uur en vervolgens onder roeren met 450 omw/min gedurende 4 uur (voorbeeld 6) bij 180°C onder autogene druk reageren. Na afkoelen filtreert men het product en wast
 5 het met 3,5 liter gedemineraliseerd water, waarna men het droogt in een geventileerde stoof bij 120°C. De molaire samenstellingen van de synthesemengsels en de toegevoerde hoeveelheden reagentia zijn vermeld in de tabellen 1 en 2:

10

Tabel 1

Voorbeelden	5 (Si/Al=15)	6 (Si/Al=40)
SiO ₂ (mol)	420	420
Al ₂ O ₃ (mol)	14	5,25
Na ₂ O (mol)	70	52,5
HxBr ₂ (mol)	140	140
H ₂ O (mol)	19600	19600

15



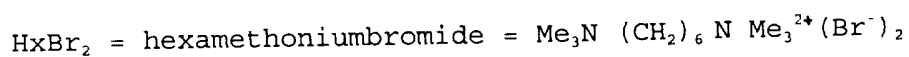
20

Tabel 2

Voorbeelden	5 (Si/Al=15)	6 (Si/Al =40)
colloïdaal siliciumdioxide (g)	101,5	102,0
natriumaluminaat (g)	5,0	1,9
natriumhydroxide (g)	6,9	6,0
HxBr ₂ (g)	84,2	84,5
water (g)	502,4	505,6

25

30



De resultaten van de röntgendiffractie en de chemische
 35 analyse tonen, dat men onder deze omstandigheden de zeolieten

Z5 en Z6 verkrijgt (zuivere EU-1 en met een maximale opbrengst).

Deze ruwe gesynthetiseerde zeolieten EU-1, Z5 en Z6, die het organische structureringsmiddel, silicium en aluminium bevatten, bezitten respectievelijk een totale atomaire verhouding Si/Al van 13,8 en 37,2, kristalgrootten tussen 20 en 100 nm en tussen 30 en 50 nm en een gewichtsgehalte aan natrium ten opzichte van het gewicht van de droge zeoliet EU-1 van ongeveer 1,0% en 0,3%.

De bepaling van de korrelgrootte met een laser leidt voor de zeoliet EU-1 met een verhouding Si/Al van 13,8 voor de ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 16,8 \mu\text{m}$ en na in totaal 0,5 min ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 16,4 \mu\text{m}$, en vóór de zeoliet EU-1 met een verhouding Si/Al van 37,2 vóór de ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 25,6 \mu\text{m}$ en na in totaal 0,5 min ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 25,5 \mu\text{m}$.

De zeolieten EU-1, Z5 en Z6 worden eerst gedurende 6 uur onderworpen aan een zogenaamde droge calcinerings bij 550°C onder een stroom lucht (1 l/g/u). Vervolgens worden de verkregen vaste stoffen onderworpen aan drie ionenuitwisselingen in een 10N NH_4NO_3 -oplossing, bij ongeveer 100°C gedurende 4 uur voor elke uitwisseling en met een verhouding van het volume van de oplossing tot het gewicht van de droge zeoliet van $10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Na afloop van deze behandelingen bezitten de zeolieten EU-1 in de NH_4 -vorm, die aangeduid worden als Z5' en Z6' respectievelijk een totale atomaire verhouding Si/Al van 14,8 en 37,3, een gewichtsgehalte aan natrium ten opzichte van het gewicht van de droge zeoliet EU-1 van 49 dpm en 65 dpm.

De bepaling van de korrelgrootte met een laser leidt voor Z5' vóór de ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 16,3 \mu\text{m}$ en na in totaal 0,5 min ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 16,1 \mu\text{m}$, en voor Z6' vóór de ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 25,2 \mu\text{m}$ en na in totaal 0,5 min ultrasone trillingen tot $D_{v,90} = 25,1 \mu\text{m}$.

Deze zeolieten worden vervolgens gevormd in dezelfde hoeveelheden en volgens de eerder beschreven methode ter verkrijging van de dragers S5 en S6.

De uitgaande van de dragers S5 en S8 volgens in de voorbeelden 1 en 2 beschreven methoden verkregen katalysatoren E en F bevatten 10,0 gew.% zeoliet EU-1 in de waterstof-vorm, 89,7 gew.% aluminiumoxide en 0,3 gew.% platina.

Voorbeelden 7-11 (uitvinding): Zeolieten EU-1 met verschillende verhoudingen Si/Al, met korrelgrootten van kristalaggregaten volgens de uitvinding, die verkregen zijn tijdens de synthese in aanwezigheid van kiemen (7 en 8), voorlopers van het structureringsmiddel (9) of kiemen en voorlopers van het structureringsmiddel (10 en 11).

Men bereidt de oplossing 1, die bestaat uit silicium en structureringsmiddel, door hexamethoniumbromide (Fluka, 97%) of de twee voorlopers (dibroomhexaan en trimethylamine) te verdunnen in 80% van het water, dat noodzakelijk is voor de vorming van het gel, en vervolgens toevoegen van het sol van colloïdaal siliciumdioxide (Ludox HS40, Dupont, 40% SiO₂). Men lost vervolgens het vaste natriumhydroxide (Prolabo, 99%) en het vaste natriumaluminaat (Prolabo, 46% Al₂O₃, 33% Na₂O) op in 10% van het water, dat noodzakelijk is voor de vorming van het gel, ter vorming van de oplossing 2. Men voegt de oplossing 2 onder roeren toe aan de oplossing 1 en vervolgens de rest van het water (10%). Men mengt tot homogeen en de kiemen van zeoliet EU-1, indien deze worden toegepast, worden in dit stadium toegevoegd. Men laat het verkregen mengsel in een autoclaaf van 125 ml onder roeren bij 180°C onder autogene druk reageren. Na afkoelen filtreert men het product en wast het met 0,5 l gedemineraliseerd water, waarna men het in een geventileerde stoof bij 120°C droogt. De molaire samenstellingen van de synthesesmengsels en de toegevoegde hoeveelheden reagentia zijn vermeld in de tabellen 3 en 4:

Tabel 3

Voorbeelden	7 Si/Al=15	8 Si/Al=40	9 Si/Al=15	10 Si/Al=15	11 So/Al=40
SiO ₂ (mol)	60	60	60	60	60
Al ₂ O ₃ (mol)	2	0,75	2	2	0,75
Na ₂ O (mol)	10	10	10	10	10
HxBr ₂ (mol)	20	20	0	0	0
DBH (mol)	0	0	20	20	20
TMA (mol)	0	0	40	40	40
H ₂ O (mol)	2800	2800	2800	2800	2800
EU-1/SiO ₂	0,04	0,04	0	0,04	

10

HxBr₂ = hexamethoniumbromide = Me₃N (CH₂)₆N Me₃²⁺(Br⁻)₂

DBH = dibroomhexaan

TMA = trimethylamine

Tabel 4

15

Voorbeelden					
colloïdaal silicium (g)	14,50	14,53	14,50	14,50	14,53
natrium- aluminaat (g)	0,72	0,27	0,72	0,72	0,27
natrium- hydroxide (g)	0,99	1,18	0,99	0,99	1,18
HxBr ₂ (g)	12,03	12,05	0	0	0
DBH (g)	0	0	8,02	8,02	8,04
TMA (g)	0	0	8,45	8,45	8,47
water (g)	71,77	71,97	67,33	67,33	67,52
Kiemen EU-1 (g)	0,23	0,23	0	0,23	0,23

30

HxBr₂ = hexamethoniumbromide = Me₃N (CH₂)₆N Me₃²⁺(Br⁻)₂

DBH = dibroomhexaan

35 TMA = trimethylamine

De toegepaste synthesetijden zijn vermeld in tabel 5 (zuivere EU-1 en met een maximale opbrengst). De chemische analyses en de door laserdiffractie verkregen resultaten zijn eveneens vermeld in tabel 5.

5

Tabel 5

Voorbeelden	7 Si/Al=15	8 Si/Al=40	9 Si/Al=15	10 Si/Al=15	11 Si/Al=40
tijd/uur	96	72	110	85	65
Si/Al (FX)	13,4	36,9	14,4	14,2	34,6
Dv, 90 zonder US	18,0	28,1	21,2	32,2	25,3
DV, 90 met US	17,3	22,5	19,4	26,8	22,8

10

US: ultrasone trillingen

15 Daarnaast toont de MEB-microscopie, dat de aldus verkregen kristallen van de zeoliet EU-1 een afmeting tussen 20 en 100 nm bezitten.

De analyse van de resultaten toont, dat deze verschillen-
de synthesesmethoden, met kiemen, met voorlopers van het struc-
20 tureringsmiddel of met kiemen en voorlopers van het structure-
ringsmiddel alle leiden tot vaste stoffen, die voldoen aan de
criteria van de korrelgrootte volgens de uitvinding.

Voorbeeld 12: Vergelijking van de katalytische prestaties van
de vergelijkende voorbeelden en de voorbeelden volgens de uit-
25 vinding bij de isomerisatie van een aromatische C₈-fractie.

De katalytische prestaties van de zes katalysatoren A t/m
F werden bepaald bij de isomerisatie van een aromatische C₈-
fractie, die in hoofdzaak meta-xyleen, ortho-xyleen en ethyl-
benzeen bevat. De proeven zijn uitgevoerd met 5 g katalysator
30 zonder terugvoer van waterstof. De uitvoeringsomstandigheden
zijn als volgt:

- temperatuur: 390°C,
- totale druk: 15 bar (1 bar = 0,1 MPa)
- partiële waterstofdruk: 12 bar.

T013892

De katalysatoren worden tevoren behandeld met een voeding, die dimethyldisulfide (DMDS) bevat, in aanwezigheid van waterstof, met een zodanige concentratie, dat de atomaire verhouding van zwavel tot metaal 1,5 bedraagt. De katalysator wordt vervolgens 3 uur onder een stroom waterstof op 400°C gehouden, waarna de voeding wordt ingeleid.

De katalysatoren werden vergeleken met betrekking tot de activiteit (door nadering tot het evenwicht van para-xyleen en door omzetting van ethylbenzeen), en met betrekking tot de selectiviteit door de zuivere verliezen bij gelijke nadering tot het evenwicht van para-xyleen.

De nevenreacties leiden tot drie soorten verliezen: de verliezen door de vorming van alkanen, die in hoofdzaak het gevolg zijn van naftenische ringopeningsreacties, gevolgd door kraken, de verliezen door vorming van aromatische verbindingen, die gevormd worden door dismutatie- en omalkyleringsreacties van de aromatische verbindingen met 8 koolstofatomen (AC8) en tenslotte de verliezen door vorming van naftenen, waaronder de naftenen met 8 koolstofatomen (N8) tengevolge van de hydrogenering van de aromatische verbindingen. Aangezien de N8 teruggevoerd kunnen worden, vergelijkt men de zuivere verliezen, die overeenkomen met de som van de verliezen door kraken en door dismutatie/omalkylering met inbegrip van de andere naftenen dan N8.

Voor de berekening van de nadering tot het evenwicht (AEQ), worden de concentraties aan para-xyleen (%pX) uitgedrukt ten opzichte van de drie xyleen-isomeren.

De nadering tot het evenwicht (AEQ) wordt op de volgende manier gedefinieerd.

$$pX \text{ AEQ (\%)} = 100 \times (\%pX_{\text{effluent}} - \%pX_{\text{voeding}}) / (\%pX_{\text{evenwicht}} - \%pX_{\text{voeding}})$$

De verliezen door kraken (P1) zijn de verliezen aan AC8 in de vorm van alkanen (PAR) met 1-8 koolstofatomen:

$$P1 \text{ (gew.\%)} = 100 \times \{ (\%PAR_{\text{effluent}} \times \text{gewicht van het effluent}) - (\%PAR_{\text{voeding}} \times \text{gewicht van de voeding}) \} / (\%AC8_{\text{voeding}} \times \text{gewicht van de voeding})$$

De verliezen door dismutatie/omalkylering (P2) zijn verliezen aan AC8 in de vorm van andere naftenen dan N8, toluen, benzeen en C9+ aromatische verbindingen (OAN):

$$P2 \text{ (gew.\%)} = 100 \times \left\{ (\% \text{ OAN}_{\text{effluent}} \times \text{gewicht van het effluent}) - (\% \text{ OAN}_{\text{voeding}} \times \text{gewicht van de voeding}) \right\} / (\% \text{ AC8}_{\text{voeding}} \times \text{gewicht van de voeding})$$

De som van de verliezen P1 en P2 vormt de zuivere verliezen.

De in tabel 6 vermelde gegevens werden verkregen bij experimentele gelijke omstandigheden en maken het mogelijk om de katalysatoren met betrekking tot de activiteit te vergelijken.

Tabel 6

Katalysator	A (vergelijkend)	B (vergelijkend)	C	D	E	F
pX AEQ (%)	98,4	95,9	98,5	96,3	98,3	96,5
omzetting EB (%)	56,2	46,5	59,1	48,4	59,4	48,6

Uit de resultaten van tabel 6 blijkt, dat de katalysatoren met de vereiste korrelgrootte (C, D, E en F) een duidelijke verbeterde activiteit met betrekking tot de omzetting van ethylbenzeen ten opzichte van de bekende katalysatoren (A en B) voor een gelijkwaardige verhouding Si/Al bezitten. De methode voor het verkrijgen van de vereiste korrelgrootte beïnvloedt niet het katalytische resultaat, aangezien de katalysatoren C en D (toepassing van malen) en E en F (aangepaste synthesesmethode) gelijkwaardig zijn bij dezelfde verhouding Si/Al.

Daarnaast werden deze katalysatoren vergeleken met betrekking tot de selectiviteit bij gelijke pX AEQ door de massadebieten van de voeding te laten variëren. Deze resultaten zijn vermeld in tabel 7.

Tabel 7

Katalysator	A (vergelijkend)	B (vergelijkend)	C	D	E	F
pX AEQ (%)	95,6	95,3	95,7	95,5	95,3	95,2
omzetting						
EB (%)	49,2	45,6	52,0	47,8	51,8	47,7
zuivere verliezen (gew%)	4,9	5,4	5,0	5,5	4,8	5,3

10

Bij gelijke pX AEQ en bij dezelfde verhouding Si/Al stelt men aan de hand van de in tabel 7 vermelde resultaten vast, dat de korrelgrootte de selectiviteit niet beïnvloedt aangezien de zuivere verliezen identiek zijn.

15

De volgens de onderhavige uitvinding bereide katalysatoren zijn derhalve actiever dan de katalysatoren volgens de stand der techniek, in het bijzonder met betrekking tot de omzetting van ethylbenzeen, en eveneens selectief.

C O N C L U S I E S

1. Zeoliet van het structurele type EUO, die kristallen van de zeoliet EUO met een afmeting van minder dan 5 μm bevat, waarbij ten minste een gedeelte van de kristallen van de zeoliet EUO de vorm bezit van aggregaten van de zeoliet EUO, en deze aggregaten een zodanige korrelgrootte bezitten, dat de waarde van $D_{v,90}$ kleiner dan of gelijk is aan 500 μm .
2. Zeoliet volgens conclusie 1, waarin de waarde van $D_{v,90}$ van de aggregaten kleiner dan of gelijk is aan 400 μm .
- 10 3. Zeoliet volgens een der conclusies 1 en 2, waarin de waarde van $D_{v,90}$ van de aggregaten kleiner dan of gelijk is aan 200 μm .
4. Zeoliet volgens een der conclusies 1-3, waarin de waarde van $D_{v,90}$ van de aggregaten kleiner dan of gelijk is
15 aan 50 μm .
5. Zeoliet volgens een der conclusies 1-4, waarin de zeolietkristallen een afmeting van minder dan 0,5 μm bezitten.
6. Zeoliet volgens een der conclusies 1-5, waarin de zeolietkristallen een afmeting van minder dan 0,2 μm bezitten.
- 20 7. Zeoliet volgens een der conclusies 1-6, die ten minste één element X gekozen uit silicium en germanium en ten minste één element T gekozen uit de groep van aluminium, ijzer, gallium, borium, titaan, vanadium, zirkonium, molybdeen, arseen, antimoon, chroom en mangaan bevat, waarbij de totale atomaire
25 verhouding X/T groter dan of gelijk aan 5 is.
8. Zeoliet volgens conclusie 7, waarin het element X silicium en het element T aluminium is.
9. Zeoliet volgens een der conclusies 1-8, die bestaat uit de zeoliet EU-1.
- 30 10. Werkwijze voor de bereiding van een zeoliet volgens een der conclusies 1-9, die de reactie van een waterig mengsel met ten minste één bron van ten minste één element X, ten minste één bron van ten minste één element T, ten minste één stikstofhoudende organische verbinding Q gekozen uit de alkyl-
35 derivaten van polymethyleen- α - ω -diammoniumzout, een amine-

1013892

afbraakproduct van het derivaat, voorlopers van het derivaat, dibenzyltrimethylammoniumzout en voorlopers van dit zout omvat.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, waarbij men het reactiemengsel roert onder de toepassing van ten minste twee aanzienlijk verschillende roersnelheden.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij men roert met een eerste roersnelheid en vervolgens roert met een tweede roersnelheid, die aanzienlijk groter is dan de eerste roersnelheid.

13. Werkwijze volgens een der conclusies 10-12, waarbij men kiemen S van ten minste één zeoliet aan het reactiemengsel toevoegt.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, waarbij de zeolietkiemen toegevoegd worden na de ten minste gedeeltelijke homogenisatie van het waterige mengsel, dat de bron van het element X, de bron van het element T en de bron van het organische structureringsmiddel bevat.

15. Werkwijze volgens een der conclusies 10-14, waarbij de stikstofhoudende organische verbinding Q wordt gekozen uit de alkylderivaten van polymethyleen- α - ω -diammoniumzout met de formule $R_1R_2R_3 N^+ (CH_2)_n N^+ R_4R_5R_6$, waarin n tussen 3 en 14 ligt, en R_1 tot en met R_6 al dan niet gelijk zijn en alkyl- of hydroxyalkylgroepen met 1-8 koolstofatomen kunnen voorstellen, waarbij tot vijf van de groepen R_1 tot en met R_6 waterstof kunnen zijn.

16. Werkwijze volgens een der conclusies 10-15, waarbij men ten minste één alkalimetaalzout of ammoniumzout P toevoegt.

17. Werkwijze volgens een der conclusies 10-16, waarbij het waterige mengsel de volgende samenstelling bezit:

XO_2/T_2O_3	ten minste 10
OH^+/XO_2	0,002 tot 2,0
Q/XO_2	0,002 tot 2,0
$Q/(M^+ + Q)$	0,1 tot 1,0
H_2O/XO_2	1 tot 500

P/XO ₂	0 tot 5
S/XO ₂	0 tot 0,1

18. Werkwijze voor de bereiding van een zeoliet volgens
 5 een der conclusies 1-9, waarbij men een ruwe gesynthetiseerde
 zeoliet met een Dv,90 van de aggregaten van meer dan 500 μm
 maalt.

19. Katalysator, die een zeoliet EUO volgens een der con-
 clusies 1-9 of bereidt volgens een der conclusies 10-18 bevat.

10 20. Katalysator volgens conclusie 19, die ten minste één
 bindmiddel en ten minste één metaal van de groep VIII van het
 Periodiek Systeem der Elementen bevat.

21. Katalysator volgens een der conclusies 19 en 20,
 waarin de zeoliet ten minste gedeeltelijk de zure vorm bezit.

15 22. Katalysator volgens een der conclusies 19-21, die ten
 minste één metaal gekozen uit de groep van de elementen van de
 groepen IB, IIB, IIIA, IVA, VIB en VIIB van het Periodiek Sy-
 steem der Elementen bevat.

20 23. Katalysator volgens een der conclusies 19-22, die
 zwavel bevat.

24. Werkwijze voor de bereiding van een katalysator vol-
 gens een der conclusies 19-23, die het mengen van de zeoliet
 EUO en een bindmiddel, de vorming van het mengsel, de opname
 van ten minste één metaal van de groep VIII en ten minste één
 25 calcineringsstrap omvat.

25. Werkwijze voor de bereiding volgens conclusie 24, die
 de opname van ten minste één element gekozen uit de groep van
 de elementen van de groepen IB, IIB, IIA, IVA, VIB en VIIB van
 het Periodiek Systeem der Elementen omvat.

30 26. Toepassing van de katalysator volgens een der conclu-
 sies 19-25 bij een werkwijze voor de isomerisatie van aromati-
 sche verbindingen met 8 koolstofatomen per molecuul bij een
 temperatuur tussen 300°C en 500°C, met inbegrip van de gren-
 zen, een partiële waterstofdruk tussen 0,3 en 1,5 MPa, met in-
 35 begrip van de grenzen, een totale druk tussen 0,45 en 1,9 MPa,

met inbegrip van de grenzen, met een ruimtelijke toevoersnelheid, uitgedrukt in kilogram voeding per kilogram katalysator en per uur tussen 0,25 en 30 u⁻¹, met inbegrip van de grenzen.

5

=====



**RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134556
NL 1013892

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
A	<p>WO 98 16469 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 23 April 1998 (1998-04-23)</p> <p>* conclusies 1-4,6,7,22 * * bladzijde 11, regel 3 - regel 15 * * bladzijde 13, regel 1 - bladzijde 14, regel 28 * * bladzijde 5, regel 14 - regel 23 * * bladzijde 9, regel 28 - bladzijde 10, regel 14 *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-4, 7-13, 17-22, 24,25</p>	<p>C01B39/48 B01J29/78 C10G45/64</p>
A	<p>EP 0 159 845 A (MOBIL OIL CORP) 30 Oktober 1985 (1985-10-30)</p> <p>* conclusies 1-9 * * bladzijde 8, regel 27 - bladzijde 13, regel 10 *</p>	10,19-22	
D	& US 4 640 829 A		
A	<p>GLENN W. DODWELL ET AL.: "Crystallisation of EU-1 and EU-2 in alkali and alkali-free systems" ZEOLITES., deel 5, nr. 3, 3 Mei 1985 (1985-05-03), bladzijden 153-157, XP002108595 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING., US ISSN: 0144-2449 * het gehele document *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-9	<p>Onderzochte gebieden van de techniek</p> <p>C01B</p>
D,A	<p>EP 0 042 226 A (ICI PLC) 23 December 1981 (1981-12-23)</p> <p>* conclusies 1-13 * * bladzijde 10, regel 23 - bladzijde 13, regel 35 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,10,19-26	
<p>Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :</p>			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	
'S-GRAVENHAGE		29 Maart 2000	
		Vooronderzoeker (EOB)	
		Rigondaud, B	
<p>CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR</p> <p>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 van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur</p> <p>& : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document</p>			

1

EOB FORM 02.83 (P0414)

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

NO 134556
NL 1013892

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), 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.

29-03-2000

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 9816469 A	23-04-1998	AU 5147498 A	11-05-1998
		CN 1237947 A	08-12-1999
		EP 0951444 A	27-10-1999
		US 5958366 A	28-09-1999
		ZA 9709264 A	29-12-1998
EP 0159845 A	30-10-1985	AU 572282 B	05-05-1988
		AU 4103385 A	24-10-1985
		BR 8501810 A	17-12-1985
		CA 1243009 A	11-10-1988
		DK 168885 A	17-10-1985
		JP 60235713 A	22-11-1985
		US 4640829 A	03-02-1987
		ZA 8502662 A	26-11-1986
EP 0042226 A	23-12-1981	US 4537754 A	27-08-1985
		US 4593138 A	03-06-1986