

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162174 B

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2201/83

(51) Int.Cl.⁵ C 10 G 45/64
// B 01 J 29/06

(22) Indleveringsdag: 17 maj 1983

(41) Alm. tilgængelig: 19 nov 1983

(44) Fremlagt: 23 sep 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 maj 1982 US 379422

(71) Ansøger: *Mobil Oil Corporation; 150 East 42nd Street; New York; New York 10017, US

(72) Opfinder: Rene Bernard *LaPierre; US, Randall David *Partridge; US, Nai Yuen *Chen; US, Stephen Sui Fai *Wong; US

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

(54) **Frengangsmåde til afvoksning af et carbonhydrid-udgangsmateriale**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag: 2201-83

Carbonhydrid-udgangsmaterialer, såsom som destillater foreliggende brændselsolier og gasolier, afvokses ved isomerisering af de voksagtige komponenter over en zeolit beta katalysator; processen kan gennemføres i nærvær eller fravær af tilsat hydrogen. Foretrukne katalysatorer har et forhold silica:alumina over 100:1.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til afvoksning af carbonhydridolier.

5 Fremgangsmåder til afvoksning af jordoliedestillater har været kendt i lang tid. Som bekendt kræves afvoksning, når i høj grad paraffiniske olier skal anvendes i produkter, der nødvendigvis skal forblive mobile ved lave temperaturer, f.eks. smøreolier, brændselsolier og jetbrændstof. De højeremolekylære, ligekædede, normale og
10 let forgrenede paraffiner, der foreligger i olier af denne art, er voksorter, der er årsagen til de høje hældepunkter i olierne, og hvis passende lave hældepunkter skal opnås, må disse voksorter helt eller delvist være fjernet. Hidtil har man anvendt forskellige fjernelses-
15 teknikker ved hjælp af opløsningsmidler, f.eks. propan-afvoksning og MEK-afvoksning, men det aftagende behov for jordolievoksorter som sådanne sammen med det forøgede behov for benzin og destillat-brændstoffer har gjort det ønskeligt at finde processer, der ikke blot fjerner de
20 vokstaktige komponenter, men som også konverterer disse komponenter til andre materialer af større værdi. Dette formål opnås ved katalytiske afvoksningsprocesser, hvor der foregår en selektiv krakning af n-paraffinerne med længere kæder, til fremstilling af laveremolekylære produkter, der kan fjernes ved destillation. Processer af
25 denne art er f.eks. beskrevet i The Oil and Gas Journal 6, januar 1975, side 69 til 73, og US patentskrift nr. 3 668 113.

30 For at opnå den ønskede selektivitet har katalysatoren sædvanligvis været en zeolit med en porestørrelse, der lader de ligekædede n-paraffiner passere enten alene eller sammen med kun let forgrenede paraffiner, men som ekskluderer materialer, der er mere forgrenede, cycloaliphater og aromater. Zeolitter som ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12,
35 ZSM-23, ZSM-35 og ZSM-38 har været foreslået til dette formål ved afvoksningsprocesser, og deres anvendelse er

beskrevet i US patent nr. 3 894 938; 4 176 050; 4 181 598; 4 222 855; 4 229 282 og 4 247 388. En afvoksningsproces, der gør brug af syntetisk offretit, er beskrevet i US patent nr. 4 259 174. En hydrokrakningsproces, der gør brug af zeolit beta som den sure komponent, er beskrevet i US patent nr. 3 923 641.

Da afvoksningsprocesser af denne art fungerer ved hjælp af krakningsreaktioner, bliver et antal anvendelige produkter nedbrudt til materialer med lavere molekylvægt. F.eks. kan olefiner og naphthener krakkes ned til butan, propan, ethan og metan, og dette gælder også de lettere n-paraffiner, der ikke i noget tilfælde bidrager til den voksagtige natur af olien. Da disse lettere produkter generelt er af lavere værdi end materialerne med højere molekylvægt, ville det naturligvis være ønskeligt at undgå eller at begrænse den grad af krakning, der finder sted under en katalytisk afvoksningsproces, men dette problem har hidtil ikke fundet sin løsning.

En anden enhedsproces, som man hyppigt træffer på ved jordolieraffinering, er isomerisering. Når denne proces gennemføres som det sædvanligvis er tilfældet, konverteres lavmolekylære C_4 til C_6 n-paraffiner til iso-paraffiner i nærværelse af en sur katalysator, såsom aluminiumchlorid eller en sur zeolit som beskrevet i GB patentskrift nr. 1 210 335. Isomeriseringsprocesser for pentan og hexan, som gennemføres i nærværelse af hydrogen, har også være foreslået, men da disse processer gennemføres ved relativt høje temperaturer og tryk, er isomeriseringen ledsaget af gennemgribende krakning induceret af den sure katalysator, således at en væsentlig andel af anvendelige produkter også i dette tilfælde nedbrydes til mindre værdifulde, lettere fraktioner.

Det har nu vist sig at destillat-udgangsmaterialer på effektiv måde kan afvokses ved at isomerisere de voksagtige

paraffiner uden nogen væsentlig krakning. Isomeriseringen gennemføres over zeolit beta som katalysator og kan gennemføres enten i nærværelse af eller i fravær af tilsat hydrogen. Katalysatoren bør inkludere en hydrogenerings/dehydrogeneringskomponent, såsom platin eller palladium, for at fremme de reaktioner, der forekommer. Hydrogenerings/dehydrogeneringskomponenten kan anvendes i fravær af tilsat hydrogen for at fremme visse hydrogenerings/dehydrogenerings-reaktioner, der vil foregå under isomeriseringen.

Opfindelsen tilvejebringer derfor en fremgangsmåde til afvoksning af et carbonhydrid-udgangsmateriale, der indeholder ligekædede paraffiner og let forgrenede paraffiner, og opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres ved forhøjet temperatur og tryk. Temperaturerne vil normalt ligge mellem 250 °C og 500 °C, og trykket fra atmosfærisk op til 25.000 kPa. Rumhastigheder vil normalt ligge mellem 0,1 og 20.

Fremgangsmåden kan anvendes til at afvokse mange forskellige udgangsmaterialer, der strækker sig fra relativt lette destillatfraktioner op til højt kogende materialer, såsom ubehandlet råolie, reduceret råolie, residualmaterialer fra vakuumtårne, cirkulerede olier, materialer udtaget fra bunden af FCC-tårne, gasolier, vakuumgasolier, afasfalterede remanenser eller andre tunge olier. Udgangsmaterialet vil normalt være et C_{10}^{+} udgangsmateriale, fordi lettere olier sædvanligvis vil være fri for betydelige mængder af voksagtige komponenter. Processen er dog særligt anvendelig i forbindelse med voksagtige destillat-udgangsmaterialer, såsom gasolier, kerosiner, jet-brændstoffer, smøreolieudgangsmaterialer, brændselolier og andre destillatfraktioner, hvis hældepunkt og

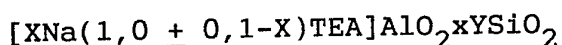
viskositet nødvendigvis må holdes inden for visse specificerede grænser. Smøreolie-udgangsmaterialer vil sædvanligvis koge over 230 °C, især over 315 °C. Hydrokrakkede udgangsmaterialer er en hensigtsmæssig kilde for udgangsmaterialer af denne art og også for andre destillatfraktioner, fordi de normalt indeholder betydelige mængder af voksagtige n-paraffiner, der er blevet fremstillet ved fjernelse af polycycliske aromater. Udgangsmaterialet for processen vil normalt være et C_{10}^+ udgangsmateriale indeholdende paraffiner, olefiner, naphthener, aromater og heterocycliske forbindelser og med en væsentlig andel af højeremolekylære n-paraffiner og let forgrenede paraffiner, der bidrager til udgangsmaterialets voksagtige natur. Under processen bliver n-paraffinerne isomeriseret til iso-paraffiner, og de let forgrenede paraffiner undergår isomerisering til i højere grad forgrenede aliphater. Samtidigt foregår der en krakning i et vist omfang, således at ikke blot hældepunktet reduceres på grund af isomeriseringen af n-paraffiner til de mindre voksagtige, forgrenede iso-paraffiner, men desuden undergår de tungere flygtige fraktioner i et vist omfang en krakning eller hydrokrakning, således at der dannes materialer i væskeområdet, der bidrager til et produkt med lav viskositet. Den krakningsgrad, som forekommer, er dog begrænset, således at gasudbyttet reduceres, hvorved man bevarer udgangsmaterialets økonomiske værdi.

Typiske udgangsmaterialer omfatter lette gasolier, tunge gasolier og reducerede råolier, der koger over 150 °C.

Det er en særlig fordel ved processen, at isomeriseringen skrider let frem, selv i tilstedeværelse af betydelige andele af aromater i udgangsmaterialet, og af denne grund kan udgangsmaterialer, der indeholder aromater, f.eks. 10 % eller derover, blive afvokset med godt resultat. Aromatindholdet af udgangsmaterialet vil naturligvis afhænge af naturen af den råolie, der anvendes, og af eventuelle

foregående procestrin, såsom hydrokrakning, der kan have haft den effekt, at den oprindelige andel af aromater i olien er blevet ændret. Aromatindholdet vil normalt ikke overskride 50 vægt-% af udgangsmaterialet, og sædvanligvis vil det ikke udgøre over 10 til 30 vægt-%, idet den resterende del består af paraffiner, olefiner, naphthener og heterocycliske forbindelser. Indholdet af paraffiner (normale paraffiner og isoparaffiner) vil sædvanligvis være mindst 20 vægt-%, hyppigere mindst 50 til 60 vægt-%. Visse udgangsmaterialer, såsom jet-brændstof-udgangsmaterialer, kan indeholde så lidt som 5% paraffiner.

Den katalysator, der anvendes i processen, omfatter zeolit beta, fortrinsvis med en hydrogenerings/dehydrogenerings-komponent. Zeolit beta er en kendt zeolit, som er beskrevet i US patentskrift nr. 3 308 069 og Re 28 341, hvortil der henvises med henblik på yderligere detaljer for zeolitten, dens fremstilling og egenskaber. Sammensætningen af zeolit beta i den form, hvori den foreligger, når den netop er syntetiseret, er på vandfri basis



hvor X er under 1, fortrinsvis under 0,75; TEA repræsenterer tetraethylammonium-ionen; Y er over 5 men under 100.

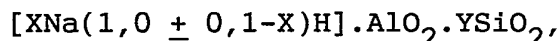
I den form, hvori den foreligger, når den netop er syntetiseret, kan der også foreligge hydratationsvand i mængder, der kan angives i intervaller.

Natriummet afledes af den synteseblanding, der anvendes til fremstilling af zeolitten. Denne synteseblanding indeholder en blanding af oxiderne (eller af materialer, hvis kemiske sammensætninger kan repræsenteres fuldstændigt som blandinger af oxiderne) N_2O , Al_2O_3 ,

$[(C_2H_5)_4N]_2O$, SiO_2 og H_2O . Blandingen holdes på en temperatur af ca. $75\text{ }^{\circ}C$ til $200\text{ }^{\circ}C$, indtil krystallisation forekommer. Sammensætningen af reaktionsblandingen udtrykt som molforhold falder fortrinsvis inden for de følgende intervaller:

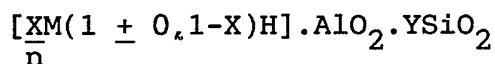
- SiO_2/Al_2O_3 - 10 til 200
 Na_2O /tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) - 0,0 til 0,1
 $TEAOH/SiO_2$ - 0,1 til 1,0
 $H_2O/TEAOH$ - 20 til 75

Det produkt, som krystalliserer fra den varme reaktionsblanding, separeres, passende ved centrifugering eller filtrering, vaskes med vand og tørres. Det således opnåede materiale kan calcineres ved opvarmning i luft eller en inert atmosfære ved en temperatur, der sædvanligvis ligger i intervallet mellem $200\text{ }^{\circ}C$ og $900\text{ }^{\circ}C$ eller derover. Denne calcinering nedbryder tetraethylammoniumionerne til hydrogenioner og fjerner vandet, således at N i ovenstående formel bliver nul eller i det væsentlige lig nul. Formlen af zeolitten er herefter:



hvor X og Y har de værdier, der er angivet i det foregående. Det er her antaget, at hydratationsgraden er nul efter calcineringen.

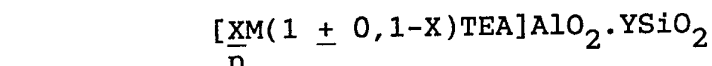
Hvis denne zeolit på H-form udsættes for basebytning, kan natriummet erstattes med en anden kation til dannelse af en zeolit med formelen (vandfri basis):



hvor X og Y har de før angivne værdier, og n er valensen af metallet M, hvilket kan være et hvilket som helst me-

tal, men fortrinsvis et metal af gruppe IA, IIA eller IIIA i det periodiske system eller et overgangsmetal.

5 Natriumformen af zeolitten i den netop syntetiserede form kan underkastes basebytning direkte uden intermediær calcinerings til dannelse af et materiale med formlen (vandfri basis)



hvor X, Y, N og m er som før angivet. Denne form for zeolitten kan derpå konverteres partielt til hydrogenform ved calcinerings f.eks. ved 200 til 900 °C eller deroover. Den komplette hydrogenform kan fremstilles ved ammonium-
15 bytning efterfulgt af calcinerings i luft eller en inert atmosfære, såsom nitrogen. Basebytning kan gennemføres på den måde, der er beskrevet i US patentskrift nr. 3 308 069 og Re. 28 341.

20 Da tetraethylammoniumhydroxid anvendes ved fremstilling af zeolit beta, kan denne indeholde occluderede tetraethylammoniumioner (f.eks. som hydroxidet eller silica-tet) inden for sine porer udover, hvad der kræves med henblik på elektroneutralitet og er angivet i de ovenfor
25 anførte, beregnede formler. Formlerne er naturligvis beregnet således, at man gør brug af et ækvivalent kation som krævet pr. Al-atom i tetraeder-koordination i krystalgitteret.

30 Udover, at zeolit beta har en sammensætning som angivet i det foregående, kan den også karakteriseres ved sine Røntgenstråle-diffraktionsdata, der er angivet i US patentskrift nr. 3 308 069 og Re. 28 341. De signifikante d-værdier (Ångström, stråling: K alfa dublet af kobber.
35 Geigertæller spektrometer) er som vist i nedenstående tabel 1:

Tabel 1

Værdier af reflektioner i zeolit beta

5	11,40 + 0,2
	7,40 + 0,2
	6,70 + 0,2
	4,25 + 0,1
	3,97 + 0,1
10	3,00 + 0,1
	2,20 + 0,1

De foretrukne former for zeolit beta til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er de former, der indeholder store mængder silica, idet forholdet silica-alumina er mindst 30:1. Det har faktisk vist sig, at zeolit beta kan fremstilles med forhold silica:alumina over den maximale grænse specificeret i US patentskrift nr. 3 308 069 og Re. 28 341, og disse former af zeolitten tilvejebringer de bedste driftsresultater ved processen. Forhold på mindst 50:1 og fortrinsvis mindst 100:1 eller endog højere, f.eks. 250:1 og 500:1, kan anvendes for at maximere isomeriseringsreaktionerne på bekostning af krakningsreaktionerne.

De forhold silica:alumina, hvortil der her har været henvist, er de strukturelle forhold eller gitterværkforholdene, dvs. forholdet mellem de SiO_4 - og AlO_4 -tetraedre, der tilsammen udgør den struktur, hvoraf zeolitten består. Det må forstås, at dette forhold kan afvige fra det forhold silica:alumina, som bestemmes ved forskellige fysiske og kemiske metoder. F.eks. kan en total kemisk analyse omfatte aluminium, der er til stede i form af kationer, der er associeret med de sure aktive centre på zeolitten, hvorved der fremkommer et lavt forhold silica:alumina. Hvis på lignende måde forholdet bestemmes ved adsorptionsmetoden TGA/ NH_3 , kan man opnå en lav ammoniak-

titrering, hvis kationisk aluminium forhindrer bytning af ammoniumionerne på de sure centre. Disse uregelmæssigheder er særligt besværlige, når man anvender visse behandlinger, såsom den dealuminiseringsmetode, der er beskrevet i det følgende, og som resulterer i tilstedeværelsen af ionisk aluminium, der er frigjort fra zeolitstrukturen. Man bør derfor i høj grad drage omsorg for at sikre, at forholdet silica:alumina i gitterværket er bestemt korrekt.

10 Forholdet silica:alumina i zeolitten kan bestemmes ved naturen af de udgangsmaterialer, der anvendes ved fremstillingen deraf, og deres mængder i forhold til hinanden. En vis variation, hvad angår forholdet, kan derfor
15 opnås ved at ændre den relative koncentration af silica-prækursoren i forhold til alumina-prækursoren, men der foreligger definitive grænser for det maksimalt opnåelige forhold silica:alumina for zeolitten. For zeolit beta er denne grænse ca. 200:1, og for forhold, der ligger over
20 denne værdi, er andre metoder sædvanligvis nødvendige til fremstilling af den ønskede zeolit med højt silica-indhold. En sådan metode indebærer dealuminisering ved ekstraktion med syre, og denne metode omfatter, at zeolitten bringes i kontakt med en syre, fortrinsvis en mineralsyre
25 såsom saltsyre. Dealuminiseringsprocessen skrider let frem ved omgivelsernes temperatur og ved let forhøjede temperaturer og forekommer med minimale tab af krystallinitet til dannelsen af former af zeolit beta med højt silicaindhold og med forhold silica-alumina på
30 mindst 100:1, idet forhold, der er 200:1 eller endog derover, let kan opnås.

Zeolitten anvendes hensigtsmæssigt på hydrogenform til dealuminiseringsprocessen, skønt man også kan anvende
35 andre kationiske former, f.eks. natriumformen. Hvis disse andre former anvendes, bør man anvende en så stor syremængde, at det muliggøres, at de oprindelige kationer i

zeolitten kan erstattes med protoner. Mængden af zeolit i blandingen zeolit/syre bør sædvanligvis ligge mellem 5 og 60 vægt-%.

- 5 Syren kan være en mineralsyre, dvs. en uorganisk syre, eller en organisk syre. Typiske uorganiske syrer, der kan anvendes, omfatter mineralsyrer, såsom salt-, svovl-, salpeter- og phosphorsyrer, peroxydisulfonsyre, dithion-
10 syre, sulfamidsyre, peroxymonosvovlsyre, amidodisulfonsyre, nitrosulfonsyre, chlorsvovlsyre, pyrosvovlsyre og salpetersyring. Repræsentative organiske syrer, som kan anvendes, omfatter myresyre, trichloreddikesyre og tri-
fluoreddikesyre.
- 15 Koncentrationen af tilsat syre bør være en sådan, at man ikke sænker pH af reaktionsblandingen til et uønsket lavt niveau, der kunne påvirke krystalliniteten af den zeolit, der behandles. Den aciditet, som zeolitten kan tolerere, vil i det mindste delvist afhænge af forholdet sili-
20 ca:alumina af udgangsmaterialet. Det har generelt vist sig, at zeolit beta kan modstå koncentreret syre uden utilbørligt tab af krystallinitet, men som en generel retningslinie vil normaliteten ligge mellem 0,1 N og 4,0 N, sædvanligvis mellem 1 N og 2 N. Disse værdier har
25 gyldighed uafhængigt af forholdet silica:alumina af den som udgangsmateriale tjeneende zeolit beta. Stærkere syrer har tendens til at frembringe en relativt større grad af aluminiumfjernelse end svagere syrer.
- 30 Dealuminiseringsreaktionen skrider let frem ved omgivelsernes temperatur, men let forhøjede temperaturer kan anvendes, f.eks. op til 100 °C. Varigheden af ekstraktionen vil påvirke forholdet silica:alumina af produktet, fordi ekstraktionen er tidsafhængig. Da imidlertid zeolitten
35 bliver progressivt mere resistent over for tab af krystallinitet, når forholdet silica:alumina forøges, dvs. den bliver mere stabil, når aluminiummet fjernes, kan man

anvende højere temperaturer og mere koncentrerede syrer hen i retning af afslutningen af behandlingen end ved begyndelsen uden den ledsagende risiko for tab af krystallinitet.

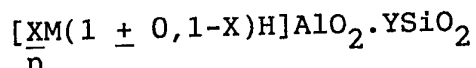
5

Efter ekstraktionsbehandlingen bliver produktet vasket frit for urenheder med vand, fortrinsvis med destilleret vand, indtil det udgående vand har en pH-værdi inden for intervallet mellem ca. 5 og 8.

10

De krystallinske, dealuminiserede produkter fremkommet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen har stort set den samme krystallografiske struktur som den som udgangsmateriale tjene aluminosilicat-zeolit, men med forøgede forhold silica:alumina. Formlen for den dealuminiserede zeolit beta vil derfor være som angivet nedenfor, på vandfri basis:

15



20

hvor X er under 1, fortrinsvis under 0,75, Y er mindst 100, fortrinsvis mindst 150 og M er et metal, fortrinsvis et overgangsmetal eller et metal fra gruppe IA, IIA og IIIA, eller en blanding af sådanne metaller. Forholdet silica:alumina vil sædvanligvis ligge i intervallet mellem 100:1 og 500:1, især mellem 150:1 og 300:1, f.eks. 200:1 eller derover. Røntgenstråle-diffraktionsmønstret af den dealuminiserede zeolit vil i det væsentlige være det samme som for den oprindelige zeolit, som vist i den før angivne tabel 1. Hydratationsvand kan også være til stede i varierende mængder.

25

30

Om ønsket kan zeolitten dampbehandles før syreekstraktion, således at man forøger forholdet silica:alumina og gør zeolitten mere stabil over for syre. Dampbehandlingen kan også tjene til at forøge den lethed, hvormed alumi-

35

nium fjernes, og til at fremme bibeholdelsen af krystal-
linitet under ekstraktionsmetoden.

5 Zeolitten er fortrinsvis associeret med en hydrogene-
rings/dehydrogenerings-komponent, uafhængigt af, om der
tilsættes hydrogen under isomeriseringsprocessen, fordi
det antages, at isomeriseringen foregår ved dehydrogene-
ring via et olefinsk mellemprodukt, der derpå dehydroge-
neres til det isomeriserede produkt, hvorved begge disse
10 trin katalyseres af hydrogenerings/dehydrogenerings-kom-
ponenten. Hydrogenerings/dehydrogenerings-komponenten er
fortrinsvis et ædelmetal, såsom platin, palladium eller
et andet medlem af platingruppen, såsom rhodium. Kombina-
tioner af ædle metaller, såsom platin-rhenium, platin-
15 palladium, platin-iridium eller platin-iridiumrhenium,
sammen med kombinationer med ikke ædle metaller, især af
grupperne VIA og VIIIA, er af interesse, især med metal-
ler såsom cobalt, nikkel, vanadium, wolfram, titan og mo-
lybdæn, f.eks. platin-wolfram, platin-nikkel og platin-
20 nikkel-wolfram.

Metallet kan inkorporeres i katalysatoren under anvendel-
se af enhver passende metode, såsom en imprægnering eller
en bytning på zeolitten. Metallet kan inkorporeres i form
25 af et kationisk, anionisk eller neutralt kompleks, såsom
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, og det har vist sig, at kationiske komplekser
af denne type er velegnet til bytning af metaller på
zeolitten. Anioniske komplekser, såsom vanadat- eller
meta-wolframat-ionerne er anvendelige til imprægnering af
30 metaller i zeolitterne.

Mængden af hydrogenerings/dehydrogenerings-komponenten
ligger passende mellem 0,01 og 10 vægt-%, normalt mellem
0,1 og 5 vægt-%, skønt dette naturligvis vil variere med
35 naturen af komponenten, idet der kræves mindre af de i
høj grad aktive ædelmetaller, især platin, end af de
mindre aktive basismetaller.

Hydrogenerings/dehydrogenerings-komponenter af ikke-ædle metaller, såsom cobalt, nikkel, molybdæn og wolfram, kan udsættes for en præsulfideringsbehandling med en svovlholdig gas, såsom hydrogensulfid, for at konvertere oxid-

5 formerne af metallet til de tilsvarende sulfider.

Det kan være ønskeligt at inkorporere katalysatoren i et andet materiale, der er resistent over for den temperatur og de andre betingelser, der anvendes i processen. Sådanne matrixmaterialer omfatter syntetiske eller naturlige stoffer samt uorganiske materialer, såsom ler, silica og/eller metaloxider. Disse sidste kan enten være naturligt forekommende i form af gelatinøse bundfald eller geller, herunder blandinger af silica og metaloxider. Naturligt forekommende lerarter, som kan blandes med katalysatoren, omfatter sådanne af montmorillonit- og kaolin-familierne. Disse lerarter kan anvendes i den rå tilstand som oprindeligt udvundet ved minedrift eller kan først undergå calcinering, syrebehandling eller kemisk modifikation.

10

15

20

Katalysatoren kan blandes med et porøst matrixmateriale, såsom alumina, silica-alumina, silica-magnesia, silica-zirconia, silica-thoria, silica-beryllia, silica-titania, samt ternære blandinger, såsom silica-alumina-thoria, silica-alumina-zirconia, silica-alumina-magnesia og silica-magnesia-zirconia. Matrixen kan foreligge i form af en cogel med zeolitten. De relative andele af zeolit-komponent og gelmatrix af uorganisk oxid kan variere i et bredt interval, idet zeolit-indholdet varierer mellem 1 og 99 vægt-% af det sammensatte materiale, sædvanligvis mellem 5 og 80 vægt-%. Matrixen kan i sig selv udvise katalytiske egenskaber, generelt af en sur natur.

25

30

Udgangsmaterialet for fremgangsmåden ifølge opfindelsen bringes i kontakt med zeolitten i nærvær eller fravær af tilsat hydrogen ved forhøjet temperatur og tryk. Isomeri-

35

seringen gennemføres fortrinsvis i nærvær af hydrogen både for at reducere katalysatorældning og for at fremme de trin i isomeriseringsreaktionen, som tænkes at forløbe på basis af umættede mellemprodukter. Temperaturerne ligger normalt fra 250 °C til 500 °C, fortrinsvis 400 °C til 450 °C, men temperaturer så lave som 200 °C kan anvendes til i høj grad paraffinske udgangsmaterialer, især rene paraffiner. Anvendelsen af lave temperaturer har tendens til at favorisere isomeriseringsreaktioner i forhold til krakningsreaktioner, og derfor foretrækker man de lavere temperaturer. Trykket ligger mellem atmosfærisk tryk og op til 25000 kPa, og skønt man foretrækker de højere tryk, begrænser praktiske betragtninger sædvanligvis trykket til et maximum på 15000 kPa, sædvanligvis mellem 4000 og 10000 kPa. Rumhastigheden (LHSV) ligger sædvanligvis fra 0,1 til 10 hr⁻¹ især fra 0,2 til 5 hr⁻¹. Hvis der foreligger yderligere hydrogen, er forholdet hydrogen:udgangsmateriale sædvanligvis 200 til 4000 liter i normaltilstanden pr. liter, eller Nl.l⁻¹, især 600 til 2000 Nl.l⁻¹.

Processen kan gennemføres med katalysatoren i en stationær bed, en fixeret, fluidiseret bed eller en transport-bed, efter ønske. En simpel og derfor foretrukket konfiguration er en operation med en sivemasse, hvori man lader det tilførte materiale sive gennem en stationær, fixeret bed, fortrinsvis i nærværelse af hydrogen. Med en sådan konfiguration er det af betydelig vigtighed for at opnå de maximale fordele ved opfindelsen at initiere reaktionen med frisk katalysator ved en relativt lav temperatur, såsom 300 °C til 350 °C. Denne temperatur bliver naturligvis hævet, når katalysatoren ældes, for at bibeholde katalytisk aktivitet. For basisudgangsmaterialer til smøreolier vil kørslen sædvanligvis afsluttes ved en sluttemperatur på ca. 450 °C, på hvilket tidspunkt katalysatoren kan regenereres, f.eks. ved kontakt ved forhøjet temperatur med hydrogengas, eller ved at brænde i

luft eller anden oxygen-holdig gas.

Den foreliggende proces skrider hovedsageligt frem ved isomerisering af n-paraffiner til dannelse af forgrenede produkter, men med et mindre omfang af krakning, og pro-
5 dukterne vil kun indeholde en relativt lille andel af gas og lette fraktioner op til C_5 . På grund af dette er der mindre behov for at fjerne de lette fraktioner, som kunne have en skadelig virkning på flamme- og brændpunkterne af
10 produktet, i sammenligning med processer, der gør brug af andre katalysatorer. Da nogle af disse flygtige materialer imidlertid sædvanligvis vil være tilstede hidrørende fra krakningsreaktioner, kan de fjernes ved destillation.

15 Selektiviteten af katalysatoren til isomerisering er mindre tydelig i forbindelse med de tungere olier. Med udgangsmaterialer indeholdende en relativt højere andel af de højere kogende materialer, vil der foregå relativt mere krakning, og det kan derfor være ønskeligt at
20 variere reaktionsbetingelserne tilsvarende, både afhængigt af det paraffiniske indhold af udgangsmaterialet og af kogeintervallet, for at maximere isomeriseringen i forhold til andre og mindre ønskede reaktioner.

25 Et indledende hydrobehandlingstrin for at fjerne nitrogen og svovl og for at mætte aromater til naphthener uden væsentlig konvertering af kogeintervallet vil sædvanligvis forbedre katalysatorens egenskaber og muliggøre, at
30 der anvendes lavere temperaturer, større rumhastigheder, lavere tryk eller kombinationer af disse betingelser.

Opfindelsen skal illustreres ved de følgende eksempler, hvori alle procentdele er på vægtbasis, med mindre det modsatte er angivet.

EKSEMPEL 1

Dette eksempel beskriver fremstillingen af zeolit beta med højt silicaindhold.

5

En prøve af zeolit beta i den form, hvori den foreligger i sin netop syntetiserede tilstand, og med et forhold silica-alumina på 30:1 blev calcineret i strømmende nitrogen ved 500 °C i 4 timer efterfulgt af luft ved den samme temperatur i 5 timer. Den calcinerede zeolit blev derpå tilbagesvalet med 2 N saltsyre ved 95 °C i en time til fremstilling af en dealuminiseret form af zeolit beta med højt silica-indhold og med et forhold silica:alumina på 280:1, en alfa værdi på 20 og en krystallinitet på 80 % i forhold til den oprindelige, der antages at have en krystallinitet på 100 %. Signifikansen af alfa-værdien og en fremgangsmåde til bestemmelse deraf er beskrevet i US patentskrift nr. 4 016 218 og J. Catalysis, bind VI, 278-287 (1966), hvortil der skal henvises, hvad angår disse detaljer.

20

Af sammenligningsgrunde fremstillede man en zeolit med højt indhold af silica ved en kombination af vanddampcalcineret og syre-ekstraktionstrin (forhold silica:alumina 250:1, alfaværdi 10). Dealuminiseret mordenit med et forhold silica:alumina på 100:1 blev fremstillet ved syre-ekstraktion af dehydroxyleret mordenit.

25

Alle zeolitterne blev ionbyttet til ammoniumformen med 1N ammoniumchloridopløsning ved 90 °C tilbagesvaling i en time efterfulgt af ionbytning med 1N magnesiumchloridopløsning ved 90 °C tilbagesvaling i en time. Man indførte platin i beta og ZSM-20 zeolitterne ved ionbytning af tetraamin komplekset ved stuetemperatur, mens palladium blev anvendt til mordenitkatalysatoren. De metalionbyttede materialer blev grundigt vasket og ovntørret efterfulgt af luftcal-

30

35

cinering ved 350 °C i 2 timer. De færdige katalysatorer, der indeholdt 0,6 % Pt og 2 % Pd på vægtbasis, blev tabletteret, knust og klassificeret til 0,35 til 0,5 mm.

5 EKSEMPEL 2-3

Disse eksempler illustrerer afvoksningsprocessen, der gør brug af zeolit beta.

- 10 2 ml af den metalionbyttede zeolit beta katalysator blev blandet med 2 ml 0,35 til 0,5 mm syrevaskede kvartsspåner ("Vycor") og derpå indført i en reaktor af rustfrit stål og med en indre diameter på 10 mm. Katalysatoren blev reduceret i hydrogen ved 450 °C i en time under atmosfæretryk. Før indføringen af det flydende udgangsmateriale
- 15 blev reaktoren sat under tryk med hydrogen til det ønskede tryk.

- 20 Det anvendte flydende udgangsmateriale var en arabisk let gasolie, der havde følgende massespektroskopiske analyse:

25

30

35

TABEL 2

Massespektral analyse af rå gasolie

5	Carbonhydridtype	Aromatisk fraktion (%)
	Alkylbenzener	7,88
	Diaromater	7,45
	Triaromater	0,75
10	Tetraaromater	0,12
	Benzothiophener	2,02
	Dibenzothiophener	0,74
	Naphthenbenzener	3,65
	Dinaphthenbenzener	2,73
15		Ikke-aromatisk fraktion (%)
	Paraffiner	52,0
20	1 ring naphthener	15,5
	2 ring naphthener	5,4
	3 ring naphthener	1,4
	4 ring naphthener	0,5
	Monoaromater	0,2
25	Af sammenligningsgrunde blev den rå gasolie hydrobehand- let over en Co-Mo-på-Al_2O_3 katalysator (HT-400) ved 370 °C, 2 LHSV, 3550 kPa i nærværelse af 712 Nl.l^{-1} hydro- gen.	
30	Egenskaberne af de rå og hydrobehandlede (HDT) gasolier er vist i den følgende tabel 3.	

TABEL 3

Egenskaber af arabisk let gasolie

5		<u>Råolie</u>	<u>HDT olie</u>
	Kogepunktsområde, °C	215-380	215-380
	Svovl, %	1,08	0,006
	Nitrogen, ppm	53	14
10	Hældepunkt, °C	-10	-10

De rå olier og HDT-olierne blev afvokset under de i nedenstående tabel 4 angivne betingelser, hvilket resulterede i de i tabel 4 viste produkter. De flydende og gasformige produkter blev opsamlet ved stuetemperatur og atmosfærisk tryk, og den kombinerede gas- og væskeudvinding viste en materialebalance på over 95 %.

TABEL 4

20

Isomerisering af let gasolie over den i eksempel 1 fremstillede zeolit beta katalysator

25		<u>Eks. 2</u> <u>råt udgangs-</u> <u>materiale</u>	<u>Eks. 3</u> <u>HDT udgangs-</u> <u>materiale</u>
	Reaktionstryk, kPa	6996	3550
	Temperatur, °C	402	315
30	LHSV	1	1
	Produkter, procent:		
	C ₁₋₄	2,3	1,8
	C ₅ - 165 °C	16,1	16,5
	165 °C+	81,6	81,7
35	Totalt flydende produkt,		
	Hældepunkt, °C	-53	-65
	165 °C+, hældepunkt, °C	-42	-54

Resultaterne i tabel 3 viser, at kerosinprodukter med lavt hældepunkt kan opnås i et udbytte af over 80 % og med en produktion af kun en lille andel af gas, skønt selektiviteten for væsker var lidt lavere med den rå olie.

5

EKSEMPEL 4-7

Disse eksempler viser fordelene ved zeolit beta ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

10

Man gentog proceduren fra eksempel 2-3, idet man anvendte den hydrobehandlede (HDT) lette gasolie som udgangsmaterialet og de tre katalysatorer beskrevet i eksempel 1. Reaktionsbetingelserne og produktkvantiteterne og -egenskaberne er vist i den følgende tabel 5.

15

Tabel 5

Isomerisering af HDT let gasolie

20

Eks.nr.	4	5	6	7
	<u>(Pt/beta)</u>	<u>(Pt/ZSM-20)</u>	<u>(Pt/ZSM-20)</u>	<u>(Pd/Mordenite)</u>
Reaktionstryk Pressure, kPa	3550	5272	10443	3550
25 Temperatur, °C	315	370	350	315
LHSV	1	1	1	0,5
Produkter, procent				
C ₁ -4	1,8	4,6	1,4	6,8
30 C ₅ - 165 °C	16,5	24,8	17,0	53,3
165 °C +	81,7	70,6	81,6	39,9
Totalt flydende produkt, hældepunkt, °C	-65	-39	-22	-42

35

De ovenfor angivne resultater viser, at ZSM-20 ved det samme udbytte for 165 °C+ produkter viste meget mindre selektivitet for isomerisering end zeolit beta, og at mordenit-katalysatoren var endog værre.

EKSEMPEL 8-10

Disse eksempler illustrerer fordelene ved zeolit beta i sammenligning med zeolit ZSM-5.

Man gentog proceduren fra eksempel 2-3, idet man anvendte den rå, lette gasolie som udgangsmaterialet. Den anvendte katalysator var Pt/beta (eksempel 8) eller Ni/ZSM-5 med ca. 1 % nikkel (eksempel 9). Resultaterne er vist i den følgende tabel 6, som med henblik på sammenligning også omfatter resultaterne fra en sekvensproces omfattende katalytisk afvoksning/hydrobehandling gennemført over Zn/Pd/ZSM-5 (eksempel 10).

Tabel 6

Isomerisering af rå, let gasolie

Eks.nr.	8	9	10
	(Pt/beta)	(Ni/ZSM-5)	(Zn/Pd/ZSM-5)
Reaktionstryk, kPa	6996	5272	6996
Temperatur, °C	402	368	385
LHSV	1	2	2
Produkter, procent:			
C ₁₋₄	2,3	8,6	15,9
C ₅ - 165 °C	16,1	11,4	19,8
165 °C +	81,6	79,1	64,1
Totalt flydende produkt, hældepunkt °C	-53	-34	-54

Disse resultater viser, at zeolit beta giver et meget lavere produkthældepunkt end ZSM-5. De viser også, at zeolit beta giver et meget højere 165 °C+ udbytte og et lavere gasudbytte i sammenligning med et produkt med et lignende hældepunkt, men fremstillet under anvendelse af sekvensprocessen ZSM-5 katalytisk afvoksning/hydrobehandling.

10 EKSEMPEL 11-12

En som destillat foreliggende brændstofolie fremkommet ved Thermoform katalytisk krakning (TCC) med den i den nedenstående tabel 7 viste sammensætning blev behandlet ved hjælp af den samme metode som den i eksempel 2-3 beskrevne under anvendelse af Pt/beta katalysatoren med de i tabel 7 (eksempel 11) viste resultater. Af sammenligningsgrunde har man også angivet resultatet af krakningen, for den som destillat foreliggende brændstofolie TCC over Ni/ZSM-5 (eksempel 12).

TABEL 7

Afvoksning af TCC destillatbrændstofolie

25	Eksempel nr.	Udgangs- materiale	11 (Pt/beta)	12 (Ni-ZSM-5)
	C ₁₋₄	--	1,2	11,7
30	C ₅ -165 °C	--	3,6	38,5
	165 °C - 400 °C	74,1	80,9	34,0
	400 °C+	25,9	14,3	15,8
	165 °C+ hældepunkt, °C	43	-12	4
35	165 °C KV ved 100 °C, cStoke	2,48	1,95	2,62

EKSEMPEL 13-14

En tung gasolie (HVGO) af typen Minas (Indonesien) med de
i den følgende tabel 8 viste egenskaber blev ført over en
5 Pt/zeolit beta katalysator ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$; 0,6 % Pt)
(eksempel 13) og en NiHZSM-5 katalysator (eksempel 14)
anvendt af sammenligningshensyn. Isomeriseringsbetingel-
serne og -resultaterne er vist i den følgende tabel 9.

10

TABEL 8Minas HVGO

	Kogepunktsinterval, °C	340°-540°
15	Massefylde, API	33,0
	Hydrogen, procent	13,6
	Svovl, procent	0,07
	Nitrogen, ppmw	320
	CCR, procent	0,04
20	Paraffiner, vol.-%	60
	Naphthener, vol.-%	23
	Aromater, vol.-%	17
	Hældepunkt, °C	46
	KV ved 100 °C, cStoke	4,18

25

30

35

TABEL 9Afvoksning af Minas HVGO

5	Eks. nr.	13	14
	Katalysator	Pt/beta	NiHZSM-5
	Temp. °C	450	386
	Tryk, kPa	2860	2860
	LHSV, hr ⁻¹	1,0	1,0
10	H ₂ , Nl.l. ⁻¹	445	445
	Udbytter:		
	C ₁ -C ₄	3,2	13,4
	C ₅ -165 °C	11,6	28,9
	165°-340°	31,2	5,6
15	340 °C+	54,0	52,1
	340 °C+ egenskaber:		
	Hældepunkt, °C	-7	10
	V.I.	91	77
	340 °C+ produktanalyse;		
20	vægt-%:		
	Paraffiner	43	20
	Naphthener	22	43
	Aromater	35	37

25 Det ses, at 165 °C+ produkter med lavt hældepunkt kan opnås i et udbytte over 90 % med meget lavt gasudbytte. Når man sammenligner med krakningen over ZSM-5, frembragte betakatalysatorerne med højt indhold af silica højere udbytte af flydende fase og lavere gasudbytte.

30

35

P a t e n t k r a v:

- 5 1. Fremgangsmåde til afvoksning af carbonhydrider indeholdende ligekædede paraffiner og let forgrenede paraffiner, hvor man under isomeriseringsbetingelser bringer udgangsmaterialet i kontakt med en katalysator omfattende en hydrogenerings/dehydrogenerings-komponent, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren består af zeolit beta
- 10 med et forhold silica:alumina på mindst 30:1.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at udgangsmaterialet omfatter aromatiske komponenter udover de ligekædede paraffiner.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at andelen af aromatiske komponenter er fra 10 til 50 vægt-% af udgangsmaterialet.
- 20 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at zeolit beta har et forhold silica:alumina over 100:1.
- 25 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at zeolit beta har et forhold silica:alumina på mindst 250:1.
- 30 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at hydrogenerings/dehydrogenerings-komponenten omfatter et ædelmetal fra gruppe VIIIA i det periodiske system.
- 35 7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at hydrogenerings/dehydrogenerings-komponenten omfatter platin.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 7, k e n d e t e g -
n e t ved, at udgangsmaterialet bringes i kontakt med
katalysatoren i fravær af tilsat hydrogen.

5 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 8, k e n d e t e g -
n e t ved, at udgangsmaterialet bringes i kontakt med
katalysatoren i nærværelse af hydrogen under isomerise-
ringsbetingelser ved en temperatur fra 200 °C til 540 °C,
et tryk fra atmosfærisk til 25000 kPa og en rumhastighed
10 på (LHSV) fra 0,1 til 20 hr⁻¹.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t
ved, at udgangsmaterialet bringes i kontakt med katalysa-
toren i nærværelse af hydrogen under isomeriseringsbetin-
15 gelser ved en temperatur fra 400 °C til 450 °C, et tryk
fra 4000 til 10000 kPa og en rumhastighed (LHSV) fra 0,2
til 5 hr⁻¹.

20

25

30

35