



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169082**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ **C 10 G 11/05, C 10 G 11/14, B 01 J 29/32,
B 01 J 29/34, B 01 J 29/36**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 871669
(22) Inng. dag 22.04.87
(24) Løpedag 22.04.87
(41) Alm. tilgj. 26.10.87
(44) Utlegningsdag 27.01.92
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 24.04.86, GB, 8610028

(71/73) Søker/Innehaver **The British Petroleum Company plc, Britannic House, Moor Lane, London EC2Y 9BU, England, GB**
(72) Oppfinner(e) **Bhushan Kumar Sharma, Slough, Berkshire, England, GB**
(74) Fullmektig **Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo**

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av umettede hydrokarboner ved selektiv krakking.**

(56) Anførte publikasjoner **Europeisk (EP) patentsøknad, publ. nr. 57049, 101291, BRD (DE) off. skrift nr. 2158073.**

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av umettede hydrokarboner fra paraffinisk hydrokarbonråmateriale ved selektiv krakking av råmateriale over et tektometallsilikat av Theta-i typen ladet med et metall eller metallion av rhenium, nikkell, palladium eller platina, fortrinnsvis nikkell, ved forhøyet temperatur. Reaksjonsproduktene er verdifulle petrokjemiske råmaterialer for fremstilling av polyolefiner, alkoholer, overflateaktive midler, alkylaromater, diesel- og jet-drivstoffer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av umettede hydrokarboner, f.eks. olefiner fra en hydrokarbonblanding inneholdende paraffiniske normale og forgrenede hydrokarboner ved selektiv krakking av lineære paraffiner i blandingen i nærvær av tektometallsilikater, spesielt zeolitter av Theta-1 (den såkalte "TON")-typen.

Zeolitter er velkjente naturlige og syntetiske sammensetninger. Mange av dem har blitt demonstrert å ha katalytiske egenskaper for forskjellige typer av hydrokarbonomdannelse og beslektede reaksjoner. Zeolitter kan defineres som ordnede porøse krystallinske aluminiumsilikater som har en rammeverkstruktur bestående av et stivt, regelmessig, tredimensjonalt verk av SiO_4 - og AlO_4 -tetraedere, hvori tetraedere er tverrbundet ved deling av oksygenatomene og som er tilstrekkelig åpent til å romme i det minste vannmolekyler. Slike strukturer inneholder vanligvis en regelmessig rekke av små hulrom som er forbundet med hverandre gjennom kanaler eller porer. Dimensjonene til hulrommene og kanalene kan variere fra de til vann til de av temmelig store molekyler. For en gitt rammeverkstruktur er dimensjonene til hulrommene og kanalene begrenset til et lite antall verdier som kan variere fra struktur til struktur. Disse strukturerne er således i stand til å absorbere molekyler av visse dimensjoner mens de avstøter de med dimensjoner som er større enn en kritisk verdi som varierer med strukturtypen. Dette har ledet til zeolitter som benyttes som molekyllarsikter. Zeolitter tilhører en klasse materialer som kan betegnes tektaluminiumsilikater som omfatter (i tillegg til zeolitter) feltspat- og feltspatoidmaterialer. Alle oksygenatomer som danner tetraedere er delte, og forholdet for totale aluminium- og silisiumatomer til oksygenatomer er således 1:2.

Zeolitter er best kjennetegnet ifølge rammeverkstrukturtype, dvs. på topologien til rammeverket, uten hensyn til sammensetning, fordeling av forskjellige tetraederatomer, celledimensjoner og symmetri. En kode bestående av tre store

bokstaver har blitt adoptert for hvert kjent strukturtype etter anbefalinger fra IUPAC angående zeolittnomenklatur ("Chemical Nomenclature, and Formulation of Compositions, of Synthetic and Natural Zeolites" IUPAC gul brosjyre, 1978) og en samling av 38 kjente zeolittstrukturtyper har blitt publisert av The Structure Commission of the International Zeolite Association ("Atlas of Zeolite Structure Types", av Meier, W. M. og Olsen, D. H. (1978), distribuert av Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, USA. I tillegg til gruppene klassifisert ved kjent strukturtype er det en ytterligere gruppe av krystallinske zeolittmaterialer hvis røntgen-diffraksjonsmønstre, sorpsjon, ioneutveksling og beslektede egenskaper indikerer at de ikke har kjente strukturtyper, men synes å ha nye strukturtyper. Denne nye klasse av zeolitter har unidimensjonelle, ikke-skjærende kanaler med ti-leddede ringåpninger opptil 6 Å i diameter og er klassifisert som "TON-typen" under tre-bokstavkodingen for strukturtype. Theta-1 er et eksempel på et slikt nytt, porøst krystallinsk aluminiumsilikat og er beskrevet i EP patent 0057049.

Det er flere tidligere publikasjoner som indikerer at råmaterialer slik som paraffiner, spesielt C₃-C₈ paraffiner kan dehydrogeneres til olefiner. Av disse refererer GB patent 1507778, GB patent 1507549 og GB patent 1537780 til bruken av galliumoksyd på en silisiumdioksyd- eller aluminiumoksydbærer som en dehydrogeneringskatalysator. Selektiviteten til galliumoksyd på silisiumdioksyd for olefiner er imidlertid bare mulig ved relativt lave omdannelser, idet selektiviteten faller til fordel for dannelse av aromater og (hydro)-krakkingsreaksjoner ved høye omdannelser. I tillegg lider disse katalysatorer under koksavsetning og deaktiveres hurtig.

En annen klasse av katalysatorer er de typer som er beskrevet i EP patentsøknad, publ. nr. 0042252 som angår anvendelsen av katalysator inneholdende en galliumforbindelse på en lite

syreholdig bærer for dehydroisomerisering av paraffiner, f.eks. n-butan til isobuten.

I patentene GB 1561590 og EP 0024930 angis det at galliumforbindelser båret på zeolitter av MFI-, MEL- og FER-typen, ZSM-12, ZSM-8 og zeolitt-beta, katalyserer slike dehydrogeneringsreaksjoner skjønt produktene fra reaksjonen primært er aromater kombinert med noen krakkede produkter.

En ytterligere publikasjon, EP patentsøknad, publ. nr. 0036292, beskriver bruken av aluminiumsilikatzeolitter for omdannelse av paraffiner til aromater og (hydro-)krakkede produkter.

Ved fremstilling av olefiner fra paraffiner over aluminiumsilikat-katalysatorer av MFI-typen er det vanligvis dannelsen av aromater som må undertrykkes ved modifikasjon av aluminiumsilikatet av MFI-typen.

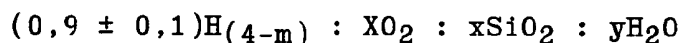
Zeolitter som har unidimensjonelle, ikke-skjærende kanaler med ti-leddede ringåpninger opptil 6 Å i diameter, av hvilke Theta-1 typen er et spesielt eksempel, forventes å ha lignende katalytiske egenskaper til aluminiumsilikater av MFI-typen p.g.a. meget lignende fysikalsk-kjemiske egenskaper. Aluminiumsilikater av MFI- og Theta-1 typen kan fremstilles med meget lignende $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forhold med nesten identisk formselektive sorpsjonsegenskaper. F.eks. adsorberer og desorberer begge xylener. Begge kan fremstilles fra meget lignende utgangsgeler (inkludert det samme templatet slik som dietanolamin) underkastet identiske nedbrytningsparametere, se f.eks. EP patent 0057049. Det kan således med rimelighet forventes at kraking av en blanding av normale og forgrenede paraffiner over en katalysator inneholde en umodifisert hydrogenform av aluminiumsilikat av Theta-1 typen skulle lede til et produkt med en relativt høy andel av metan og et relativt lavt forhold for alken til totale alifater (alkan og alken) dersom den utsettes for betingelser under

hvilke en katalysator inneholdende en umodifisert hydrogenform av aluminiumsilikat av MFI-typen leder til dannelse av en lignende produktblanding.

5 Overraskende er det nå funnet at dersom en katalysator som inneholder en umodifisert hydrogenform for aluminiumsilikat av Theta-1 typen eller et annet tektometallsilikat av lignende struktur som inneholder eller er ladet med et overgangsmetall eller -metallion i en spesifikk konsentrasjon
10 anvendes for krakking av en blanding av normale og forgrenede paraffiner, så er prosessen meget selektiv m.h.t. krakking av de lineære paraffinene i blandingen til olefiner.

15 Det vil således synes som at selv om både zeolitter av MFI- og TON-typen har en ti-leddet ringstruktur, så opptrer de skjærende kanalene i MFI-typen forskjellig fra den til de ikke-skjærende kanalene i TON-typen.

20 Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av umettede hydrokarboner som er rike på lette olefiner, ved krakking av et paraffinisk råmateriale omfattende en blanding av normale og forgrenede C₂-C₂₀ paraffiner, i nærvær av en katalysatorsammensetning innbefattende tektometallosilikat, hvor olefinene har et
25 lavere antall karbonatomer i kjeden enn paraffinråmaterialet, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at tektometallosilikatet er (a) vesentlig i sin kalsinerte, organisk-frie hydrogenform og har følgende sammensetning uttrykt som molforhold av oksydene:



30 hvor H er et proton, X er ett eller flere av metallene valgt fra Al, Ga, Zn, Fe, Cr og B, m er valensen til metallet X i metalloksydet XO₂, x er minst 30, y/x er fra 0 til 5 og tektometallosilikatet har unidimensjonelle, ikke-skjærende kanaler med 10-leddede ringåpninger opp til 6Å i diameter, og

(b) ladet med et metall eller metallion valgt fra rhenium, nikkel, palladium og platina i en mengde på 0,05-2% vekt/vekt av den totale katalysatorsammensetningen.

5 Tektometallsilikatene som anvendes i foreliggende oppfinnelse, er således hensiktsmessig av typen ZSM-23, EU-3, ZSM-48 eller Theta-1 og er fortrinnsvis strukturtypen Theta-1 som beskrevet i EP patent 0057049 som i sin organisk-frie hydrogenform har et røntgen-diffraksjonsmønster vesentlig som
10 angitt i nedenstående tabell 1.

Med betegnelsen "organisk-fri hydrogenform" menes her og i foreliggende sammenheng at tektometallsilikatet har blitt gjort vesentlig fri for organisk materiale innført under
15 syntese eller etterfølgende behandlinger, og kationet er vesentlig hydrogen. Tektometallsilikatene fremstilt fra organiske baser inneholder organiske stoffer som syntetisert, og disse kan hensiktsmessig fjernes ved kalsinering i luft. Tektometallsilikatene fremstilt fra ammoniakk inneholder ikke
20 organiske stoffer som syntetisert. I et slikt tilfelle er derfor et fjerningstrinn for organiske stoffer, slik som kalsinering i luft, ikke vesentlig.

H₂O-innholdet "Y" i tektometallsilikatet er hydratvannet og
25 vil avhenge, innen de ovenfor angitte forhold, av de betingelser under hvilke det er tørket, kalsinert, utsatt for ytterligere vandige behandlinger eller kombinasjoner derav etter syntese. H₂O-innholdet "Y" inkluderer ikke vann som spekulativt kan være til stede når kation er hydrogen.

30 Kationet i tektometallsilikatet er vesentlig H, skjønt meget små mengder av andre kationer slik som ammonium, alkaliummetallkationer, jordalkalimetallkationer, organisk nitrogenholdige kationer, aluminiumkation, og blandinger derav som
35 ikke har blitt fullstendig fjernet under kalsinering, også kan være til stede.

Kationene som er til stede i tektometallsilikatet, kan erstattes under anvendelse av konvensjonelle ioneutvekslings-teknikker enten fullstendig eller delvis med andre kationer, f.eks. hydrogenioner eller metallkationer.

5 Den organisk-frie hydrogenformen av tektometallsilikatet kan fremstilles ved hjelp av kjente metoder slik som utveksling med hydrogenioner eller ammoniumkationer fulgt av en eller flere kalsineringer eller en kombinasjon av de to fulgt av en eller flere kalsineringstrinn, dersom tektometallsilikatet 10 fremdeles inneholdt ammoniumioner.

Metallet X i metalloksyder XO_2 er fortrinnsvis Al, Ga, Zn, Fe, B eller Cr. I tektometallsilikatet er molarforholdet for 15 silisiumdioksyd til metall X fortrinnsvis fra 30:1 til 200:1.

Når tektometallsilikatet ifølge foreliggende oppfinnelse er Theta-1, har det i sin organisk-frie hydrogenform et røntgen-diffrakssjonsmønster som vist i nedenstående tabell 1. De 20 spesifikke verdiene i tabellen ble bestemt under anvendelse av kobber K-alfa bestråling og en datamaskin-trinnavsøkning.

Topphøydene, I, og deres posisjon som en funksjon av 2-Theta, hvor Theta er Bragg-vinkelen, ble lest fra spektrometer- 25 utgangen. Fra denne utgang ble de relative intensiteter $100 \times I/I_0$, hvor I_0 er intensiteten for den sterkeste toppen, og det er den interplanare avstand i Å, tilsvarende til de registrerte toppene, beregnet.

30 Det vil forstås at fagmannen på området at røntgen-diffraksjonsmønstre til tektonmetallsilikater kan variere i verdiene for I/I_0 og d-avstammen avhengig f.eks. av om prøven som undersøkes, er kalsinert eller ukalsinert, av kalsineringstemperaturen, av typen av kation som er til stede i 35 tektometallsilikatet, molforholdet for silisiumdioksyd til metalloksyd, og partikkelstørrelsen for tektometallsilikatet.

Tektometallsilikatet fremstilles hensiktsmessig ved blanding for silisiumdioksyd, en kilde for aluminiumoksyd, en kilde for alkalimetall(er), vann og en organisk eller uorganisk nitrogenholdig base inntil en homogen gel er dannet og krystallisasjon av gelen ved en temperatur over 70°C.

Tabell 1

	<u>2-Theta (grader)</u>	<u>d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet</u> <u>100 x I/I₀</u>
10	8,06 ± 0,2	11,25 - 10,70	50 til 100
	10,06 ± 0,2	9,01 - 8,63	5 til 30
15	12,69 ± 0,2	7,09 - 6,87	10 til 30
	16,28 ± 0,2	5,51 - 5,38	5 til 15
	19,40 ± 0,2	4,62 - 4,53	5 til 15
	20,26 ± 0,2	4,43 - 4,34	50 til 100
20	24,11 ± 0,2	3,72 - 3,66	50 til 100
	24,52 ± 0,2	3,66 - 3,60	30 til 90
	25,65 ± 0,2	3,50 - 3,45	15 til 45

Avsøking opptil 2 theta = 32.

Tektometallsilikatene som har unidimensjonell, ikke-skjærende kanaler med ti-leddede ringåpninger opptil 6Å i diaameter er ladet med metaller eller metallioner med kjent hydrogenering/aktivitet. Eksempler på slike metaller innbefatter overgangsmetallene, spesielt rhenium, nikkel, palladium og platina. Av disse er nikkel eller nikkellioner mest foretrukne.

Tektometallsilikatet som her benyttes, kan lades med de relevante overgangsmetallene eller -ionene ved hjelp av konven-

sjonelle teknikker med ioneutveksling eller impregnering. Tektometallsilikatet kan f.eks. lades med nikkell ved begynnende fuktighetsimpregnering av H-formen for zeolitten ved bruk av vandige oppløsninger av nikkelsaltene, f.eks. nikkell (II) nitrat. Nikkelsalter kan også oppløses i ikke-vandige media, f.eks. alkoholer, for dannelse av ikke-vandige oppløsninger som deretter kan benyttes for impregnering av H-zeolitten.

Mengden av overgangsmetaller eller -ioner som er tilført tektometallsilikatet, er hensiktsmessig 0,05-1,0 vekt-%, fortrinnsvis 0,08-0,8 vekt-%, av den totale katalysatorsammensetningen. Tektometallsilikatene som benyttes i foreliggende oppfinnelse, kan bindes i et hensiktsmessig bindingsmateriale under anvendelse av metoder og bindingsmaterialer som er velkjent innen teknikken, slik som f.eks. silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og aluminiumfosfat. Når et overgangsmetall eller -ion inkorporeres i tektometallsilikatet, kan det bindes før eller etter lading med nevnte metall eller ion. Katalysatorsammensetningen kan utsettes for ytterligere aktiveringsbehandlinger, f.eks. termokjemisk ved oppvarming f.eks. i en inertgass, f.eks. i nitrogen, eller i et oksydativt miljø slik som tørr luft, damp, eller molekylært oksygen, eller i et reduserende miljø slik som tørr hydrogen, før kontakt med paraffin-råmaterialet. Slike ytterligere behandlinger kan utføres i løpet av en eller flere av katalysator-fremstillingstrinnene.

Det er foretrukket å utføre aktiveringsbehandlingen i hydrogen. Slik behandling med hydrogen kan f.eks. utføres ved bruk av en bærergass som inneholder 1-100% v/v, fortrinnsvis 30-100% v/v av hydrogen. Behandlingstemperaturen er hensiktsmessig 400-800°C, fortrinnsvis 400-700°C. Behandlingstrykket kan variere fra 100 til 5000 kPa, men er fortrinnsvis 100-2000 kPa. Behandlingen kan utføres over en varighet på fra 5 min. til 200 timer, fortrinnsvis 1-20 timer.

Det vil forstås av fagmannen at de betingelser som er spesifisert for hvilke som helst av de ovennevnte behandlinger, vil være uavhengig. Økning av strengheten eller
5 hårdheten for en eller flere av parametrene kan tillate en reduksjon i strengheten av de andre relevante parametrene. I tilfellet for dampbehandling, f.eks., kan heving av behandlingstemperaturen forventes å forkorte behandlingens varighet.

10 Blandingen av paraffiner som kan krakkes til de tilsvarende olefiniske hydrokarboner ved kontakt med de heri definerte katalysatorsammensetningene, er hensiktsmessig blandinger av mettede hydrokarboner opp til voksne, fortrinnsvis blandinger
15 inneholdende C₂-C₂₀ paraffiner, f.eks. lett nafta. Råmaterialelet kan også inneholde olefiner og aromatiske hydrokarboner, f.eks. et reformat. Råmaterialet kan være fortynnet f.eks. med hydrogen, nitrogen eller damp.

20 Trekket for krakkingsreaksjonen er at til forskjell fra dehydrogenering har olefinene i produktet et lavere antall karbonatomer enn paraffin-råmaterialet som krakkes. I tillegg er prosessen selektiv mot krakking av lineære paraffiner.

25 Krakkingsreaksjonen utføres hensiktsmessig ved 400-700°C, fortrinnsvis 450-700°C, idet den nøyaktige temperatur avhenger av andre variabler slik som råmaterialet og katalysatoraktivitet.

30 Krakkingsreaksjonen kan utføres ved et redusert eller forhøyet trykk, hensiktsmessig ved et trykk på 10-5000 kPa, fortrinnsvis 50-1000 kPa.

35 Væskeromhastigheten til råmaterialet over katalysatorsammensetningen er hensiktsmessig i området 0,1-10 LHSV, fortrinnsvis 0,5-5 LHSV.

Produktene fra krakkingsreaksjonen er hovedsakelig hydrokarboner som er rike på lette olefiner, f.eks. etylen, propylen og butylene. Krakkingsreaksjonen er effektiv og selektiv ved av biprodukter slik som metan og etan bare dannes i meget små mengder.

Produktene fra reaksjonen kan separeres i overensstemmelse med deres egenskaper, f.eks. smeltepunkt, kokepunkt, polaritet, osv., eller i overensstemmelse med deres molekyl dimensjoner. Metoder slik som molekylarsikting, destillasjon, selektiv adsorpsjon, kan benyttes for oppnåelse av separering.

De lette olefinene slik som C₂-C₄-olefiner er verdifullt petrokjemisk råmateriale for fremstilling av polyolefiner, alkoholer, overflateaktive midler og alkylaromater, og som et råmateriale for fremstilling av diesel- og jet-drivstoff. Produktolefinene kan også benyttes for fremstilling av metyltert-butyleter (MTBE) og for fremstilling av olefinoligomerer som er nyttige som bensininnblandingkomponenter.

Fremgangsmåten kan kombineres med en prosess omfattende olefin til hydrokarbonvasker for oppnåelse av en kombinert prosess med paraffiner til hydrokarbonvasker. Fremgangsmåten kan også anvendes for fluid-katalytisk krakking og for katalytisk avvoksing.

Foreliggende oppfinnelse illustreres ytterligere under henvisning til følgende eksempler.

Eksempler

A. Katalysatorfremstilling

Zeolittene benyttet i eksemplene og sammenligningsforsøkene som er beskrevet nedenfor, ble fremstilt i overensstemmelse

med anvisningene for de respektive zeolittene i følgende patenter:

Theta-1 EP 0057049 (The British Petroleum Co.)
ZSM-23 US 4076842 (Mobil)
Eu-2 GB 2077709-A (ICI)
ZMS-5 EP 0030811 (The British Petroleum Co.)

Disse "som-syntetiserte" zeolitter ble deretter omdannet til H-formen som følger:

De "som-syntetiserte" zeolittene ble kalsinert ved 600°C i luft, avkjølt til omgivelsestemperatur og deretter behandlet med 1 mol dm⁻³ vandig oppløsninger av ammoniumnitrat ved 90°C i 4 timer. Impregneringen med nikkel, der dette er angitt, ble deretter utført ved hjelp av teknikker med begynnende fuktighet. En kjent mengde NH₄-zeolitt ble således blandet med tilstrekkelig destillert vann til å danne en tykk oppslemming. En mengde nikkelnitratheksahydrat ble oppløst i en mengde vann lik zeolitt-porevolumet. Nikkeloppløsningen ble blandet godt inn i zeolittoppslemmingen, og de faste stoffene hensatt til å tørke ved omgivelsestemperatur i 16 timer. Den nikkeliimpregnerte zeolitten ble tørket ved 90°C, avkjølt og presset til pellets (8-16 mesh størrelse BSS) og anbragt i den katalytiske reaktoren. Aktiveringsmetoden som ble benyttet for de enkelte katalysatorene, er gitt i eksemplene, og forsøkene beskrevet nedenfor:

Tilførsel:

En blanding av vesentlig paraffiniske hydrokarboner som inneholder lineære og forgrenede alkaner, f.eks. en lett nafta med følgende sammensetning, ble benyttet i de nedenfor angitte eksempler:

<u>Sammensetning</u>	<u>Vekt-%</u>
i-pentan	15,0
n-pentan	25,9
2,2-dimetylbutan	0,8
2,3-dimetylbutan	1,6
2-metylpentan	19,9
3-metylpentan	17,3
n-heksan	17,6
benzen	1,9

Sammenligningsforsøk 1 (ikke ifølge oppfinnelsen)

Den lette naftaen ble krakket under de viste betingelser, og produktene identifisert ved hjelp av gass-váske-kromatografiske teknikker som vist i tabell 1 nedenfor:

Katalysator: H-Theta-1, Si/Al = 32 molar aktivert i hydrogen ved 500°C i 1 time.

Reaksjonsbetingelser:

Temperatur (°C)	490
Trykk (kPa)	100
H ₂ :hydrokarbon (molart tilførselsforhold)	1:1
LHSV (h ⁻¹)	1
Tilførsel	Lett nafta

Beregnet omdannelse for reaktant i =

$$\frac{\text{mol i tilført} - \text{mol i i produkt} \times 100\%}{\text{mol i tilført}}$$

<u>Reaktant</u>	<u>Omdannelse, mol-%</u>
n-heksan	57,3
n-pentan	51,5
i-pentan	23,3
2-metylpentan	17,0
3-metylpentan	16,6

2,2-dimetylbutan	0
2,3-dimetylbutaan	40,8

5 Eksempel 1

Katalysator: 0,09 vekt-% Ni impregnert på H-Theta-1 Si/Al=32

10 Aktivering: Luft 500°C 1 time, nitrogen 500°C 1 time,
hydrogen 500°C 1 time

Reaksjonsbetingelser:

15 Temperatur (°C)	550
Trykk (kPa)	100
Tilførsel	Lett nafta
N ₂ -hydrokarbon (molart tilførselsforhold)	0,8:1
LHSV (h ⁻¹)	1

20 <u>Reaktant</u>	<u>Omdannelse, mol-%</u>
n-heksan	37,8
n-pentan	35,6
i-pentan	25,0
25 2-metylpentan	12,9
3-metylpentan	14,3
2,2-dimetylbutan	1,3
2,3-dimetylbutan	46,5

30 Sammenligningsforsøk 2 (ikke ifølge oppfinnelsen)

Katalysator: H-ZSM-5, Si/Al = 44

35 Aktivering i luft, nitrogen og hydrogen ved 500°C i 1 time
hver

Reaksjonsbetingelser:

Temperatur (°C)	240
Trykk (kPa)	100
Tilførsel	lett nafta
H ₂ :hydrokarbon (molart tilførselsforhold)	0,8:1
LHSV (h ⁻¹)	1

<u>Reaktant</u>	<u>Omdannelse, mol-%</u>
n-heksan	59,9
n-pentan	8,8
i-pentan	0
2-metylpentan	36,6
3-metylpentan	27,6
2,2-dimetylbutan	8,9
2,3-dimetylbutan	51,0

Eksempel 2

Dette eksempelet illustrerer en fremgangsmåte som anvender H-EU-2 zeolitt som også har unidimensjonelle, ikke-skjærende kanaler med ti-leddede ringåpninger og med en diameter opptil 6 Å.

Katalysator: 0,08 vekt-% Ni impregnert på H-EU-2 Si/Al = 143
Aktivert i luft og nitrogen ved 500°C i 1 time hver

Reaksjonsbetingelser:

Temperatur (°C)	620
Trykk (kPa)	100
Tilførsel	Lett nafta
N ₂ :hydrokarbon (molart tilførselsforhold)	0,8:1
LHSV (h ⁻¹)	1

<u>Reaktant</u>	<u>Omdannelse, mol-%</u>
n-heksan	56,6
n-pentan	45,0
i-pentan	25,2
2-metylpentan	17,1
3-metylpentan	24,4
2,2-dimetylbutan	5,1
2,3-dimetylbutan	49,0

Reaksjonsprodukter

Krakkingsmåten som er spesifikk for H-zeolitter som har unidimensjonelle, ikke-skjærende kanaler med ti-ring-pore-åpninger gir produkter inneholdende store mengder av alkener.

Eksempel 3

Katalysator: 0,07% vekt/vekt Ni impregnert H-ZSM-23, Si/Al = 40.

Aktivert i luft og nitrogen ved 500°C i 1 time hver.

Reaksjonsbetingelser:

Temperatur (°C)	580
Trykk (kPa)	100
Tilførsel	Lett nafta
N ₂ :hydrokarbon (molart tilførselsforhold)	0,8:1
LHSV (h ⁻¹)	1

<u>Reaktant</u>	<u>Omdannelse, mol-%</u>
n-heksan	81,9
n-pentan	60,9
i-pentan	29,2
2-metylpentan	29,4
3-metylpentan	29,5
2,2-dimetylbutan	2,5
2,3-dimetylbutan	81,5

Sammenligningsforsøk 3 (ikke ifølge oppfinnelsen)

Katalysator: 0,08 vekt-% Ni impregnert på H-ZSM-5, Si/Al =
59

5 Aktivering i luft og nitrogen ved 500°C i 1 time hver

Reaksjonsbetingelser:

Temperatur (°C)	550
Trykk (kPa)	100
Tilførsel	Lett nafta
H ₂ :hydrokarbon (molart tilførselsforhold)	0,8:1
LHSV (h ⁻¹)	1

10

15

<u>Reaktant</u>	<u>Omdannelse, mol-%</u>
n-heksan	67,2
n-pentan	57,1
i-pentan	52,0
2-metylpentan	48,7
3-metylpentan	54,6
2,2-dimetylbutan	3,8
2,3-dimetylbutan	79,6

20

25

30

35

TABELL 2

Katalysator Eksempel/forsøk	Theta-1 (sammenl. forsøk 1)	Ni-Theta-1 1	Ni-Eu-2 2	Ni-ZSM-23 3	H-ZSM-5 (sammenl. forsøk 2)	Ni-ZSM-5 (sammenl. forsøk 3)
Reaksjonstemp. °C	490	550	620	580	240	550
Metan mol-% i produktgass	4.1	4.6	8.1	4.8	0	16.6
Molare forhold for alken/(alken + alkan) i produktgass						
$C2 = / (C2 + C2 =)$	0.42	0.54	0.57	0.51	0.50	0.32
$C3 = / (C3 + C3 =)$	0.44	0.78	0.82	0.74	0.03	0.38
$C4 = / (C4 + C4 =)$	0.66	0.91	0.89	0.87	0.02	0.40

De ovenfor angitte resultater viser at under de samme betingelser og under anvendelse av den samme tilførselen, produserer zeolitter som har skjærende kanaler med ti-leddet ring-poreåpninger hovedsakelig alkaner, og relativt mindre 5 mengder av olefiner, og dannelsen av metan er høy sammenlignet med foreliggende fremgangsmåte hvor høye olefinverdier oppnås med et lavt metaninnhold i produktet.

10

15

20

25

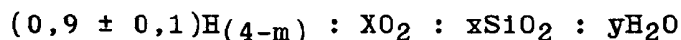
30

35

P a t e n t k r a v

5 1.

Fremgangsmåte for fremstilling av umettede hydrokarboner som er rike på lette olefiner, ved krakking av et paraffinisk råmateriale omfattende en blanding av normale og forgrenede C₂-C₂₀ paraffiner, i nærvær av en katalysatorsammensetning innbefattende tektometallosilikat, hvor olefinene har et lavere antall karbonatomer i kjeden enn paraffinråmaterialet, k a r a k t e r i s e r t v e d at tektometallosilikatet er (a) vesentlig i sin kalsinerte, organisk-frie hydrogenform og har følgende sammensetning uttrykt som molforhold av oksydene:



hvor H er et proton, X er ett eller flere av metallene valgt fra Al, Ga, Zn, Fe, Cr og B, m er valensen til metallet X i metalloksydet XO₂, x er minst 30, y/x er fra 0 til 5 og tektometallosilikatet har unidimensjonelle, ikke-skjærende kanaler med 10-leddede ringåpninger opp til 6Å i diameter, og (b) ladet med et metall eller metallion valgt fra rhenium, nikkell, palladium og platina i en mengde på 0,05-2% vekt/vekt av den totale katalysatorsammensetningen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et tektometallosilikat hvis molarforhold for silisiumdioksyd til metall X er fra 30:1 til 200:1.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysatorsammensetning hvor X er Al eller Ga, og tektometallosilikatet er Theta-1 hvis røntgen-diffraksjonsmønster i sin kalsinerte, organisk-

frie hydrogenform omfatter toppene og intensitetene vesentlig som vist nedenfor:

5

	<u>2-Theta (grader)</u>	<u>d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet</u> <u>100 x I/I₀</u>
	8,06 ± 0,2	11,25 - 10,70	50 til 100
10	10,06 ± 0,2	9,01 - 8,63	5 til 30
	12,69 ± 0,2	7,09 - 6,87	10 til 30
	16,28 ± 0,2	5,51 - 5,38	5 til 15
	19,40 ± 0,2	4,62 - 4,53	5 til 15
15	20,26 ± 0,2	4,43 - 4,34	50 til 100
	24,11 ± 0,2	3,72 - 3,66	50 til 100
	24,52 ± 0,2	3,66 - 3,60	30 til 90
20	25,65 ± 0,2	3,50 - 3,45	15 til 45

avsøking opptil 2 theta = 32.

4.

25

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det anvendes en katalysatorsammensetning som omfatter tektometallsilikatet ladet med 0,08-0,8% vekt/vekt av metallet eller metallionene basert på den totale katalysatorsammensetningen.

30

5.

35

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det anvendes en katalysatorsammensetning som omfatter tektometallsilikatet ladet med metallene eller metallionene bundet i et bindingsmateriale.

6.

5 Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en
katalysatorsammensetning som er aktivert termokjemisk, eller,
i et oksydativt eller reduktivt miljø før kontakt med
paraffin-råmaterialet som krakkes.

10 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t
v e d at aktiveringen av katalysatorsammensetningen utføres
i hydrogen ved en temperatur på 400-800°C og et trykk på 100-
2000 kPa i løpet av fra 5 min. til 200 timer.

15

20

25

30

35