



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **300371**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 07 C 4/14

Patentstyret

(21) Søknadsnr	912711	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	10.07.91	søknadsnummer	09.04.90, PCT/US90/01895
(24) Løpedag	09.04.90	(85) Videreføringsdag	10.07.91
(41) Alm. tilgj.	29.08.91	(30) Prioritet	13.12.89, US, 449169
(45) Meddeilt dato	20.05.97		24.01.90, US, 469645

(73) Patenthaver	Mobil Oil Corp, 3225 Gallows Road, Fairfax, VA 22037-0001, US
(72) Oppfinner	Robert Peter Leonard Absil, W. Deptford, NJ, US
	Clarence Dayton Chang, Princeton, NJ, US
	Scott Han, Lawrenceville, NJ, US
	David Owen Marler, Deptford, NJ, US
	David Said Shihabi, Pennington, NJ, US
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO

(54) Benevnelse Fremgangsmåte for katalytisk omdanning av en C₉+-aromatisk forbindelse

(56) Anførte publikasjoner US 4418235

(57) Sammendrag Råstoff som inneholder en eller flere C₉+-aromatiske forbindelser og valgfritt toluen, blir omdannet over en katalysator som omfatter en zeolitt som innehar en Constraint-indeks på 1 til 3 for å skaffe til veie et produkt som i det vesentlige inneholder mengder av benzen og xylen(er).

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for katalytisk omdanning av et C_9 +-aromatisk råstoff.

Zeolittiske materialer, både naturlige og syntetiske, har i
5 det siste blitt vist å ha katalytiske egenskaper for
forskjellige typer hydrokarbonomdanning. Visse zeolittiske
materialer er ordnede, porøse krystallinske aluminiumsili-
kater som har en endelig krystallinsk struktur når den blir
bestemt med røntgendiffraksjon, og i de er det et stort
10 antall av mindre hulrom som kan være knyttet sammen ved et
antall andre mindre kanaler eller porer. Disse hulrommene og
porene er uniforme i størrelse innenfor et spesifikt
zeolittiske materiale. Siden dimensjonene av disse porene er
slik at de aksepterer adsorpsjon av molekyler av visse
15 dimensjoner, mens de forkaster de av større dimensjoner, har
disse materialene blitt kjent som "molekylær-sikter" og de
blir utnyttet på en lang rekke måter for å benytte fordelene
ved disse egenskapene. Slike molekylær-sikter, både naturlige
og syntetiske, inkluderer en lang rekke positive ione-inne-
20 holdende krystallinske silikater. Disse silikatene kan bli
beskrevet som et ridig tre-dimensjonelt rammeverk av SiO_4 og
et gruppe IIIA-elementoksid fra den periodiske tabellen,
f.eks. AlO_4 , der tetrahedrene er tverrbundet ved å dele
oksygenatomer hvorved forholdet mellom samlet gruppe IIIA-
25 element, f.eks. aluminium, og silisiumatomer til oksygen-
atomer er 1:2. Elektrovalensen til den tetrahedrainne-
holdende gruppe IIIA-elementet, f.eks. aluminium, blir
balansert ved inkludering i krystallet av et kation, f.eks.
et alkalimetall eller et jordalkalimetallkation. Dette kan
30 bli uttrykt der forholdet av gruppe IIA-element, f.eks.
aluminium, til antallet med varierende kation, slik som $Ca/2$,
 $Sr/2$, Na, K eller Li, er lik enheten. En type kation kan bli
byttet ut enten fullstendig eller delvis med en annen type
kation ved å utnytte ionebytteteknikker på en konvensjonell
35 måte. Ved hjelp av ionebytte har det vært mulig å variere
egenskapene til et gitt silikat ved hensiktsmessig utvelging
av kationet.

Tidligere kjente teknikker har resultert i dannelselse av en stor variasjon av syntetiske zeolitter. Mange av disse zeolittene har blitt betegnet med bokstaver eller andre
5 hensiktsmessige symboler, som illustrert ved zeolitt Z (US-patent nr. 2.882.243), zeolitt X (US-patent nr. 2.882.244), zeolitt Y (US-patent nr. 3.130.007), zeolitt ZK-5 (US-patent nr. 3.247.195), zeolitt ZK-4 (US-patent nr. 3.314.752), zeolitt ZSM-5 (US-patent nr. 3.702.886), zeolitt ZSM-11 (US-
10 patent nr. 3.709.979), zeolitt ZSM-12 (US-patent nr. 3.832.449), zeolitt ZSM-20 (US-patent nr. 3.972.983), zeolitt ZSM-35 (US-patent nr. 4.016.245), og zeolitt ZSM-23 (US-patent nr. 4.076.842).

15 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forholdet til en gitt zeolitt er ofte variabel. F.eks. kan zeolitt X blir syntetisert med $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forhold fra 2 til 3; zeolitt Y fra 3 til 6. I noen zeolitter er den øvre grensen av $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forholdet ubundet. ZSM-5 er et slikt eksempel der $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forholdet er minst 5 og opp til
20 grensene av foreliggende analytiske måleteknikker. US-patent nr. 3.941.871 (Re. 29.948) beskriver et porøst krystallinsk silikat laget fra en reaksjonsblanding som inneholder ikke-frigjort tilsatt alumina i resepten og som viser røntgen-diffraksjonsmønsterkaraktertrekk til ZSM-5. US-patent nr.
25 4.061.724, 4.073.865 og 4.104.294 beskriver krystallinske silikater med varierende alumina og metallinnhold.

US-patent nr. 4.380.685 beskriver para-selektiv alkylering, transalkylering eller disproporsjonering av en substituert
30 aromatisk forbindelse for å skaffe til veie en blanding av dialkylbenzenforbindelser som benytter som katalysator en zeolitt kjennetegnet ved en tvangsstyrings-indeks fra 1 til 12 og et silika/alumina-molforhold på minst 12/1, katalysatoren har inkorporert derpå varierende metaller og fosfor.
35 Andre patenter som dekker alkylering og transalkyleringsprosesser inkluderer US-patent nr. 4.127.616; 4.361.713, 4.365.104; 4.367.359; 4.370.508 og 4.384.155. Omdanning av

toluen til para-xylen er beskrevet i US-patent nr. 3.965.207; 3.965.208; 3.965.209; 4.001.346; 3.002.698; 4.067.920; 4.100.215 og 4.152.364. Alkylering av aromater med olefiner er beskrevet i f.eks. US-patent nr. 3.9622.364 og 4.016.218.

5

US-patent nr. 3.551.509 og US-patent Re. 27.639 beskriver transalkylering mellom trimetylbenzener og toluen for å gi xylener og benzen i nærvær av en krystallinsk aluminosilikat-katalysator som har store poreåpninger fra 8 til 15 ångstrøm-

10 enheter og fortrinnsvis inneholder gruppe VIII-metaller, hydrogen og sjeldne jordkationer.

10

US-patent nr. 3.126.422; 3.413.374; 3.598.878; 3.598.879; og 3.607.961 beskriver dampfase-disproporsjonering av toluen på forskjellige katalysatorer. US-patent nr. 4.117.026 beskriver

15 disproporsjonering av toluen over en katalysator som omfatter en zeolitt som har et silika/alumina-molforhold på minst 12, en tvangsstyrings-indeks fra 1 til 12 og en spesifikk sorpsjonskapasitet for xylener.

20

US-patent Re. 31.781 (av opprinnelig US-patent nr. 4.100.214) beskriver anvendelse av fra 3 til 30 kombinerte vektprosent toluen og C₉+ resirkuleringsmateriale som fortynningsmidler med monocyklisk alkylaromatisk hydrokarbontilførsel valgt fra

25 xylener, mesitylen, duren, hemimelliten, pseudokumen, prenit, isoduren og 1,3,5-trietylbenzen for dampfase-isomerisering av nevnte tilførsel som benytter som katalysator en zeolitt som har en tvangsstyrings-indeks på 1 til 12, f.eks. ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 og ZSM-38.

30

Foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte for omdanning av et råstoff som inneholder minst en C₉+-aromatisk forbindelse til et produkt som inneholder C₆-C₈-aromatiske forbindelser og fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den omfatter at man

35 bringer nevnte råstoff i kontakt med en omdanningskatalysator som omfatter en zeolitt med et røntgen-diffraksjonsmønster som har følgende linjer:

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W

C₉+-aromattilførselen som blir benyttet i fremgangsmåten i oppfinnelsen omfatter en eller flere mononukleære aromatiske forbindelser som inneholder minst 9 karbonatomer, slik som f.eks. trimetylbenzener, dimetyletylbenzener og dietylbenzener. Spesifikke C₉+-aromatiske forbindelser inkluderer mesitylen (1,3,5-trimetylbenzen), duren (1,2,4,5-trimetylbenzen) slik som blir oppnådd som et biprodukt fra omdanning av C₁-C₄-oksygenater til bensin, hemimelliten (1,2,3-trimetylbenzen), pseudokumen (1,2,4-trimetylbenzen), preniten (1,2,3,4-tetrametylbenzen), isoduren (1,2,3,5-tetrametylbenzen), og mesitylen (1,3,5-trietylbenzen). Ved å anvende slike mononukleære aromatiske tilførsler, er det funnet at fremgangsmåten i oppfinnelsen kan generere produkter som har høyere xylen/benzenmolforhold enn de som er oppnåelige med zeolittkatalysatorer som har en tvangsstyrings-indeks som er høyere enn 3, f.eks. ZSM-5 som innehar en tvangsstyrings-indeks 6-8,3 (når målt ved 371°C-316°C). Produktet xylen/benzen-molforholdene her vil generelt være høyere enn 0,80, vanligvis høyere enn 0,90 og ofte høyere enn 1.

Råstoffet som blir benyttet i foreliggende fremgangsmåte inneholder hensiktsmessig benzen eller fortrinnsvis toluen i tillegg til C₉+-komponenten(e). Den valgfrie toluenladningen blir fortrinnsvis tørket for å minimalisere vann som trer inn i reaksjonsblandingen. Kjente metoder for tørking av toluen foreligger i stort antall, inkludert perkolering gjennom silikagel, aktivert alumina, molekyllarsikt og andre passende substanser eller anvendelse av flytende tilførselstørkere.

Når toluen og/eller benzen i tillegg er tilstede i råstoffet, vil C₉+-aromatene ordinært utgjøre minst ca. 3 vekt-% av den samlede tilførselen (balansen er toluen og/eller benzen) og

kan fordelaktig omfatte opp til 70 vekt-% av det blandede råstoffet. Toluen, når det er tilstede i tilførselen, blir disproporsjonert til aromatiske forbindelser med høy verdi, f.eks. xylen(er) og benzen, med mer verdifulle xylen(er) som det dominerende produkt(ene).

Generelt kan fremgangsmåten i oppfinnelsen bli gjennomført over et vidt område med omdanningsbetingelser, inkludert en temperatur fra 90 til 675°C, et trykk fra 100 til 14000 kPa, et hydrogen til hydrokarbonmolforhold fra 0 til 10, og en vekt tid romhastighet (WHSV) fra 0,1 til 500.

Mer spesifikt når råstoffet omfatter en C₉+alkylbenzen, særlig i kombinasjon med toluen, blir fremgangsmåten fortrinnsvis gjennomført ved en temperatur fra 250 til 600°C, mer å foretrekke fra 300 til 500°C og et trykk på 100 til 7000 kPa (atmosfærisk til 1000 psig), mer å foretrekke 445 til 7000 kPa (50 til 1000 psig). Hydrogen til hydrokarbonmolforholdet er fortrinnsvis 0 til 10, mer å foretrekke 0 til 3, og mest å foretrekke 0 til 2.

Når råstoffet omfatter duren fremstilt ved zeolittkatalysatoromdanning av C₁-C₄-oksygenater, f.eks. metanol og/eller dimetyleter til bensin, blir fremgangsmåten fortrinnsvis gjennomført ved en temperatur fra 90 til 540°C, mer å foretrekke 315 til 480°C, et trykk fra 100 til 7000 kPa, mer å foretrekke 210 til 2170 kPa, et molforhold av hydrogen til hydrokarboner på 0 (dvs. ikke noe tilsatt hydrogen er tilstede) til 10, mer å foretrekke fra 1 til 3 og vekt-tid-rom-hastighet (WHSV) fra 0,1 til 100, mer å foretrekke 0,1 til 10.

Zeolittkatalysatorene som er nyttige i fremgangsmåten i denne oppfinnelsen er de som innehar en tvangsstyrings-indeks fra 1 til 3. Fremgangsmåten som tvangsstyrings-indeksen blir bestemt ved er beskrevet fullstendig i US-patent nr. 4.016.218. Tvangsstyrings-indeks (CI)-verdier for noen

typiske zeolitter som inkluderer noen som er hensiktsmessig som katalysatorer i fremgangsmåten i denne oppfinnelsen er:

		<u>CI (ved testtemperatur)</u>
5	ZSM-4	0,5 (316°C)
	ZSM-5	6-8,3 (371°C - 316°C)
	ZSM-11	5-8,7 (371°C - 316°C)
	ZSM-12	2,3 (316°C)
	ZSM-20	0,5 (371°C)
10	ZSM-22	7,3 (427°C)
	ZSM-23	9,1 (427°C)
	ZSM-34	50 (371°C)
	ZSM-35	4,5 (454°C)
	ZSM-48	3,5 (538°C)
15	ZSM-50	2,1 (427°C)
	Zeolitt fra tabell 1	1,5 (454°C)
	TMA offretitt	3,7 (316°C)
	TEA mordenitt	0,4 (316°C)
	Clinoptilolitt	3,4 (510°C)
20	Mordenitt	0,5 (316°C)
	REY	0,4 (316°C)
	Amorf silika-alumina	0,6 (538°C)
	Dealuminisert Y	0,5 (510°C)
	Erionitt	38 (316°C)
25	Zeolitt beta	0,6-2,0 (316°C-399°C)

Som man kan se fra tabellen over, varierer tvangsstyringsindeksen til visse zeolitter med betingelsene, f.eks. temperatur, og en zeolitt er nyttig i fremgangsmåten i oppfinnelsen hvis den utviser en tvangsstyrings-indeks på 1 til 3 når den blir undersøkt ved minst en temperatur innenfor området fra 290°C til 538°C.

Nyttige zeolitter i foreliggende prosess inkluderer derfor ZSM-12 og zeolitt beta. Mer å foretrekke benytter fremgangsmåten en zeolitt som har en kalsinert form, et røntgen-

diffraksjonsmønster med linjene som er opplistet i tabell 1 under:

TABELL 1

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W

mer spesifikt linjene opplistet i tabell II under:

TABELL II

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
3,91 ± 0,07	M-VS

og ennå mer spesifikt linjene opplistet i tabell III under:

TABELL III

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
6,00 ± 0,1	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS

Mer spesifikt har den kalsinerte zeolitten et røtgendiffraksjonsmønster som inkluderer linjene opplistet i tabell IV under:

TABELL IV

	<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
	30,0 ± 2,2	W-M
5	22,1 ± 1,3	W
	12,36 ± 0,2	M-VS
	11,03 ± 0,2	M-S
	8,83 ± 0,14	M-VS
	6,86 ± 0,14	W-M
10	6,18 ± 0,12	M-VS
	6,00 ± 0,10	W-M
	5,54 ± 0,10	W-M
	4,92 ± 0,09	W
	4,64 ± 0,08	W
15	4,41 ± 0,08	W-M
	4,25 ± 0,08	W
	4,10 ± 0,07	W-S
	4,06 ± 0,07	W-S
	3,91 ± 0,07	M-VS
20	3,75 ± 0,06	W-M
	3,56 ± 0,06	W-M
	3,42 ± 0,06	VS
	3,30 ± 0,05	W-M
	3,20 ± 0,05	W-M
25	3,14 ± 0,05	W-M
	3,07 ± 0,05	W
	2,99 ± 0,05	W
	2,82 ± 0,05	W
	2,78 ± 0,05	W
30	2,68 ± 0,05	W
	2,59 ± 0,05	W

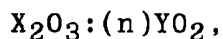
Disse verdiene ble bestemt ved standardteknikker. Strålingen var K-alfadublett av kobber og et diffraktometer utstyrt med en scintillasjonsteller og en tilkoblet computer ble anvendt. Topphøydene, I, og posisjonene som en funksjon av 2 theta, der theta er en Bragg-vinkel, ble bestemt ved å anvende

algoritmer på computeren som var tilknyttet diffraktometeret. Fra disse, relative intensitetene, $100 I/I_0$, der I_0 er intensiteten til den sterkeste linjen eller toppen, og d (obs.) den interplanare avstanden i ångstrømsenheter (Å), som korresponderer til de registrerte linjene, ble bestemt. I tabellene I-IV er de relative intensitetene gitt på basis av symbolene W = svak, M = medium, S = sterk og VS = meget sterk. På bakgrunn av intensitetene kan de generelt bli betegnet som følger:

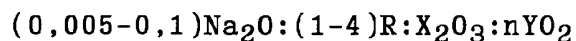
W = 0 - 20
M = 20 - 40
S = 40 - 60
VS = 60 - 100

Det er å bemerke at disse røntgen-diffraksjonsmønstrene er karakteristiske for alle zeolittypene. Natriumform så vel som andre kationiske former av denne zeolitten gir vesentlig det samme mønsteret med samme mindre skifte i interplanar avstand og variasjon i relativ intensitet. Andre mindre variasjoner kan forekomme avhengig av Y til X, f.eks. silisium til aluminium, molforhold av den spesielle prøven, så vel som dens grad av termisk behandling.

Zeolitten definert i tabellene I-IV har generelt sammensetning som involverer det molare forhold:



der X er et treverdig element slik som aluminium, bor, jern og/eller gallium, fortrinnsvis aluminium, Y er et fireverdig element slik som silisium og/eller germanium, fortrinnsvis silisium, og n er minst 10, vanligvis fra 10 til 150, mer vanlig fra 10 til 60, og ennå mer vanlig fra 20 til 40. I as-syntetisert form, har zeolitten en formel, på en vannfri basis og på bakgrunn av moloksid pr. n mol YO_2 , som følger:



der R er en organisk komponent. Na- og R-komponentene er forbundet med zeolitten som et resultat av deres tilstedeværelse under krystallisering, og blir enkelt fjernet ved etter-krystalliseringsmetoder som heretter blir mer detaljert beskrevet.

Zeolitten over er termisk stabil og utviser høyt overflateareal (større enn 400 m²/g målt ved BET (Bruenauer, Emmet og Teller) test) og uvanlig stor sorpsjonskapasitet når den blir sammenlignet med tilsvarende krystallstrukturer. Særlig utviser zeolitten likevektsadsorpsjonskapasiteter som er større enn 4,5 vekt-% for cykloheksandamp, større enn 10 vekt-% for n-heksandamp og normalt høyere enn 10 vekt-% for vanddamp. Som det tydelig fremkommer fra formelen over, blir zeolitten syntetisert nærmest fri for Na-kationer. Den kan derfor bli anvendt som en katalysator med nevnte syreaktivitet uten et utbyttingstrinn. I den grad det er ønskelig, kan imidlertid de originale natriumkationene i as-syntetisert zeolitt og andre zeolitter som er nyttige i foreliggende fremgangsmåte bli erstattet i overensstemmelse med teknikker som er velkjent innenfor fagområdet, i det minste delvis, ved ionebytting med andre kationer. Foretrukkede erstatningskationer inkluderer metallioner, hydrogenioner, hydrogenforløpere, f.eks. ammonium, ioner og blandinger av disse. Særlig foretrukkede kationer er de som egner seg for katalytisk aktivitet til transalkylering/disproporsjonering. Disse inkluderer hydrogen, sjeldne jordmetaller og metaller fra gruppene IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB og VIII i elementenes periodiske system.

Zeolitten som er definert i tabellene I-IV kan bli fremstilt fra en reaksjonsblanding som inneholder kilder av alkali eller jordalkalimetall (M), f.eks. natrium eller kalium, kation, et oksid av treverdige element X, f.eks. aluminium, et oksid fra fireverdige element Y, f.eks. silisium, et organisk

(R) rettet middel i form heksametylenimin og vann, nevnte reaksjonsblanding har en sammensetning, med hensyn på molforhold av oksider, innenfor følgende områder:

	<u>Reaktanter</u>	<u>Nyttig</u>	<u>Foretrukket</u>
5	Y_2O_3/X_2O_3	10 - 60	10 - 40
	H_2O/Y_2O_3	5 - 100	10 - 50
	OH^-/Y_2O_3	0,01 - 1,0	0,1 - 0,5
	M/Y_2O_3	0,01 - 2,0	0,1 - 1,0
10	R/Y_2O_3	0,05 - 1,0	0,1 - 0,5

I en foretrukket syntesemetode inneholder Y_2O_3 -reaktanten en vesentlig mengde faststoff Y_2O_3 , f.eks. minst ca. 30 vekt-% fast Y_2O_3 . Der Y_2O_3 er silika, vil anvendelse av en silikakilde som inneholder minst ca. 30 vekt-% faststoffsilika, f.eks. Ultrasil (en utfelt, spraytørket silika som inneholder ca. 90 vekt-% silika) eller HiSil (en utfelt hydratisert SiO_2 som inneholder ca. 87 vekt-% silika, ca. 6 vekt-% fri H_2O og ca. 4,5 vekt-% bundet H_2O av hydratisering og som har en partikkelstørrelse på ca. 0,02 μm) favoriserer krystall-

15
20
25

dannelse fra blandingen over. Hvis det blir anvendt en annen kilde av oksid av silisium, f.eks. Q-Brand (et natriumsilikat som omfatter ca. 28,8 vekt-% SiO_2 , 8,9 vekt-% Na_2O og 62,3 vekt-% H_2O), kan krystallisering gi lite, hvis noe i det hele tatt, av det ønskede krystallinske materiale og urene faser av andre krystallstrukturer kan bli fremstilt. Derfor inneholder fortrinnsvis Y_2O_3 , f.eks. silika, kildene minst 30 vekt-% faststoff Y_2O_3 , f.eks. silika, og mer å foretrekke minst ca. 40 vekt-% faststoff Y_2O_3 , f.eks. silika.

30

Krystallisering kan bli gjennomført ved enten statiske eller omrørende betingelser i en passende reaktorbeholder slik som f.eks. polypropylenkrukker eller teflon-belagte eller rustfrie stålautoklaver. Passende krystalliseringsbetingelser

35

inkluderer en temperatur på 80°C til 225°C i et tidsrom fra 25 timer til 60 dager. Deretter blir krystallene separert fra væsken og utvunnet.

Syntesen blir forenklet ved tilstedeværelse av minst ca. 0,01%, fortrinnsvis ca. 0,10% og ennå mer å foretrekke ca. 1%, frøkrystaller ("seed crystals") (basert på samlet vekt) av det ønskede krystallinske produktet.

Zeolittomdanningskatalysatorene som blir anvendt i fremgangsmåten i oppfinnelsen blir hensiktsmessig benyttet i intim kombinasjon med en hydrogeneringskomponent slik som wolfram, vanadium, molybden, rhenium, nikkel, kobolt, krom, mangan, eller et edelmetall slik som platina eller palladium der hydrogenerings-dehydrogenereringsfunksjonen skal bli gjennomført. Slik komponent kan bli innført i katalysatorsammensetningen ved hjelp av ko-krystallisering, byttet ut i sammensetningen i en viss grad med et gruppe IIIA-element, f.eks. aluminium, er i strukturen impregnert deri eller intimt fysikalsk blandet dermed. En slik komponent kan bli impregnert i eller på, zeolitten slik som den er, f.eks. i det tilfelle med platina, behandling av zeolitten med en oppløsning som inneholder et platina-inneholdende ion. Passende platinaforbindelser til dette formål inkluderer således klorplatinasyre, platinaklorid og varierende forbindelser som inneholder platinaaminkomplekser.

Før anvendelse av fremgangsmåten i oppfinnelsen, blir den utvalgte zeolittkatalysatoren fortrinnsvis kombinert med et annet materiale som er resistent mot temperaturer og andre forhold som blir benyttet i prosessen. Slike materialer inkluderer aktive og inaktive materialer og syntetiske eller naturlig forekommende zeolitter så vel som uorganiske materialer slik som leire, silika og/eller metalloksider slik som alumina. Den sistnevnte kan enten være naturlig forekommende eller i form av gelatinøse utfellinger eller geler som inkluderer blandinger av silika og metalloksider. Anvendelse av et materiale i forbindelse med katalysatorzeolitten, dvs. kombinasjon med denne eller tilstede under dens syntese, som selv er katalytisk aktiv kan endre

omdanning og/eller selektiviteten til katalysatoren. Inaktive materialer som passer kan tjene som fortynningsmidler for å kontrollere mengden av omdanning slik at transalkylert/disproporsjonerte produkter kan bli oppnådd økonomisk og riktig uten å benytte andre anordninger for å regulere reaksjonshastigheten. Disse materialene kan være inkorporert i naturlig forekommende leirer, f.eks. bentonitt og kaolin, for å forbedre knusestyrken til katalysatoren under kommersielle alkyleringsbetingelser. Nevnte materialer, dvs. leirer, oksider, etc., fungerer som bindere for katalysatoren. Det er ønskelig å skaffe til veie en katalysator som har god knusestyrke fordi i kommersiell bruk er det ønskelig å forhindre at katalysatoren brytes ned i pulverlignende materialer. Disse leirebindemidlene har blitt benyttet normalt bare i den hensikt å forbedre knusestyrken til katalysatoren.

Naturlig forekommende leirer som kan bli benyttet med zeolittkatalysatoren inkluderer nontmorillonitt og kaolinfamilien, familiene inkluderer subbentonitter og kaoliner som vanligvis er kjent som Dixie, McNamee, Georgia og Florida-leire eller andre der hovedmineralbestanddelen er halloysitt, kaolinitt, dickitt, nakritt eller anauxidtt. Slike leirer kan bli anvendt i rå tilstand som opprinnelig utvunnet eller til å begynne med utsatt for kalsinering, syrebehandling eller kjemisk modifikasjon. Bindere som er nyttige sammen med zeolitter inkluderer også uorganiske oksider, særlig alumina.

I tillegg til de foregående materialene kan zeolittkatalysatoren bestå av et porøst matriksmateriale slik som silika-alumina, silika-magnesia, silika-zirkonia, silika-thoria, silika-beryllia, silika-titania så vel som ternære sammensetninger slik som silika-alumina-thoria, silika-alumina-zirkonia, silika-alumina-magnesia og silika-magnesia-zirkonia. Det kan også være fordelaktig å skaffe til veie minst en del av det foregående matriksmaterialet i kolloidal

form for å forenkle ekstrudering av den bundede katalysator-komponenten(e).

De relative proporsjonene av finfordelt krystallinsk materiale og uorganisk oksidmatriks varierer vidt, der krystallinnholdet er i området fra 1 til 90 vekt-%, og mer vanlig særlig når sammensetningen blir fremstilt i form av perler, i området fra 2 til 80 vekt-% av sammensetningen.

Stabiliteten til zeolittkatalysatoren kan bli øket ved damping, med passende dampstabiliseringsforhold inkluderer kontakt av katalysatoren med f.eks. 5-100% damp ved en temperatur på minst 300°C (f.eks. 300-650°C) i minst en time (f.eks. 1-200 timer) ved et trykk på 100-2500 kPa. I en mer spesiell utførelsesform kan katalysatoren gjøres slik at den undergår damping med 75-100% damp ved 315-500°C og atmosfærisk trykk i 2-25 timer.

Oppfinnelsen vil nå bli mer fullstendig beskrevet med referanse til de følgende eksemplene og de vedlagte tegningene der:

Fig. 1-5 er røntgen-diffraksjonsmønstre av de kalsinerte krystallinske materialproduktene fra hhv. eksempel 1, 3, 4, 5 og 7.

I eksemplene når sorpsjonsdata er fremsatt til sammenligning av sorptive kapasiteter for vann, cykloheksan og/eller n-heksan, er de likevektsadsorpsjonsverdier som ble bestemt som følger:

En oppveid prøve kalsinert adsorbent ble brakt i kontakt med den ønskede rene adsorbatdamp i et adsorpsjonskammer, tømt til mindre enn 1 mm Hg og brakt i kontakt med 1,6 kPa med vanddamp eller 5,3 kPa n-heksan eller 5,3 kPa cykloheksandamp, trykk mindre enn damp-væskelikevektstrykket til det respektive adsorbatet ved 90°C. Trykket ble holdt konstant

(innenfor ca. $\pm 0,5$ mm Hg) ved tilsetning av adsorbatdamp regulert ved en manostat under adsorpsjonsperioden, som ikke overskred 8 timer. Ved at adsorbatet ble adsorbert av zeolitten, forårsaket nedgangen i trykk at manostaten åpnet en ventil som ga adgang til mer adsorbatdamp i kammeret for å gjenopprette kontrolltrykket over. Sorpsjonen var fullstendig når trykkendringen ikke var tilstrekkelig til å aktivere manostaten. Økningen i vekt ble beregnet som adsorpsjonskapasitet av prøven i g/100 g kalsinert adsorbent.

Når alfa-verdien ble undersøkt, legges det merke til at alfa-verdien er en tilnærmet indikasjon på katalytisk krakking-aktivitet av katalysatoren sammenlignet med en standard-katalysator og den gir den relative hastighetkonstanten (hastighet av normal heksanomdanning pr. volum katalysator pr. enhetstid). Den er basert på aktiviteten til høyaktiv silika-aluminakraking-katalysator tatt som en alfa av 1 (hastighetskonstant = $0,016 \text{ s}^{-1}$). Alfa-testen som blir anvendt her er beskrevet i J. Catalysis, 61, s. 390-396 (1980). Det bemerkes at intrinsiske hastighetskonstanter for mange syre-katalyserte reaksjoner er proporsjonale til alfa-verdien for en spesiell zeolittkatalysator, dvs. hastigheter for toluendisproporsjonering, xylenisomerisering, alkenomdanning og metanolomdanning (se "The Active Side of Acidic Aluminosilicate Catalysts," Nature, vol. 309, nr. 5969, s. 589-591, 14. juni 1984).

Eksempel 1

1 del natriumaluminat (43,5% Al_2O_3 , 32,2% Na_2O , 25,6% H_2O) ble oppløst i en oppløsning som inneholder 1 del 50% NaOH-oppløsning og 103,13 deler H_2O . Til disse ble det tilsatt 4,50 deler heksametylenimin. Den resulterende oppløsningen ble tilsatt 8,55 deler Ultrasil, en utfelt, spraytørket silika (ca. 90% SiO_2).

Reaksjonsblandingen hadde følgende sammensetning i mol-forhold:

$$\begin{aligned}
 \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 30,0 \\
 \text{OH}^-/\text{SiO}_2 &= 0,18 \\
 \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 44,9 \\
 \text{Na}/\text{SiO}_2 &= 0,18 \\
 \text{R}/\text{SiO}_2 &= 0,35
 \end{aligned}$$

der R er heksametylenimin.

Blandingen ble krystallisert i en rustfri stålreaktor under omrøring ved 150°C i 7 dager. Det krystallinske produktet ble filtrert, vasket med vann og tørket ved 120°C. Etter en 20 timers kalsinering ved 538°C, inneholdt røntgen-diffraksjonsmønstre hovedlinjene som er opplistet i tabell V. Fig. 1 viser røntgen-diffraksjonsmønstre til det kalsinerte produktet. Sorpsjonskapasitetene til det kalsinerte materiale ble målt til å være:

H ₂ O	15,2 vekt-%
Cykloheksan	14,6 vekt-%
n-heksan	16,7 vekt-%

Overflatearealet til det kalsinerte krystallinske materialet ble målt til å være 494 m²/g.

Den kjemiske sammensetningen av det kalsinerte materialet ble bestemt til å være som følger:

<u>Komponent</u>	<u>vekt-%</u>
SiO ₂	66,9
Al ₂ O ₃	5,40
Na	0,03
N	2,27
Aske	76,3
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molforhold	21,1

TABELL V

	<u>Grader</u> <u>2-theta</u>	<u>Interplanar</u> <u>d-avstand (Å)</u>	<u>I/I₀</u>
	2,80	31,55	25
5	4,02	21,98	10
	7,10	12,45	96
	7,95	11,12	47
	10,00	8,85	51
	12,90	6,86	11
10	14,34	6,18	42
	14,72	6,02	15
	15,90	5,57	20
	17,81	4,98	5
	20,20	4,40	20
15	20,91	4,25	5
	21,59	4,12	20
	21,92	4,06	13
	22,67	3,92	30
	23,70	3,75	13
20	24,97	3,57	15
	25,01	3,56	20
	26,00	3,43	100
	26,69	3,31	14
	27,75	3,21	15
25	28,52	3,13	10
	29,01	3,08	5
	29,71	3,01	5
	31,61	2,830	5
	32,21	2,779	5
30	33,35	2,687	5
	34,61	2,592	5

Eksempel 2

En porsjon av det kalsinerte krystallinske produktet fra
eksempel 1 ble testet i alfa-testen og funnet å ha en alfa-
verdi på 224.

Eksempler 3-5

Tre separate syntesereaksjonsblandinger ble fremstilt med sammensetninger som indikert i tabell VI. Blandingene ble fremstilt med natriumaluminat, natriumhydroksid, Ultrasil, heksametylenimin (R) og vann. Blandingene ble opprettholdt ved hhv. 150°C, 143°C og 150°C i hhv. 7, 8 og 6 dager i rustfrie stålautoklaver ved autogent trykk. Faststoff ble separert fra enhver ureagert komponent ved filtrering og deretter vasket med vann, etterfulgt av tørking ved 120°C. Produktkrystallene ble analysert ved røntgen-diffraksjon, sorpsjon, overflateareal og kjemisk analyse. Resultatet av sorpsjon, overflateareal og kjemiske analyser er presentert i tabell VI og røntgen-diffraksjonsmønstrene er presentert hhv. i fig. 2, 3 og 4. Sorpsjon og overflatearealmålingene var av det kalsinerte produktet.

TABELL VI

<u>Eksempel</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Synteseblanding, molforhold			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30,0	30,0	30,0
OH ⁻ /SiO ₂	0,18	0,18	0,18
H ₂ O/SiO ₂	19,4	19,4	44,9
Na/SiO ₂	0,18	0,18	0,18
R/SiO ₂	0,35	0,35	0,35
Produktsammensetning, vekt-%			
SiO ₂	64,3	68,5	74,5
Al ₂ O ₃	4,85	5,58	4,87
Na	0,08	0,05	0,01
N	2,40	2,33	2,12
Aske	77,1	77,3	78,2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molforhold	22,5	20,9	26,0
Adsorpsjon, vekt-%			
H ₂ O	14,9	13,6	14,6
Cykloheksan	12,5	12,2	13,6
n-heksan	14,6	16,2	19,0
Overflateareal, m ² /g	481	492	487

Eksempel 6

Kvantiteter av kalsinert (538°C i 3 timer) krystallinske silikatprodukter fra eksemplene 3, 4 og 5 ble undersøkt i alfa-testen og funnet å ha alfa-verdier hhv. 227, 180 og 187.

Eksempel 7

For å demonstrere en ytterligere fremstilling av foreliggende zeolitt ble 4,49 deler heksametylenimin tilsatt til en oppløsning som inneholder 1 del natriumaluminat, 1 del 50% NaOH-oppløsning og 44,19 deler H₂O. Til den kombinerte oppløsningen ble det tilsatt 8,54 deler Ultrasil silika. Blandingen ble krystallisert med risting ved 145°C i 59 timer og det resulterende produktet ble vannvasket og tørket ved 120°C.

Røntgen-diffraksjonsmønstre av de tørkede produktkrystallene er presentert i fig. 5. Produktkjemisk sammensetning, overflateareal og adsorpsjonsanalyseresultater er fremsatt i tabell VII:

TABELL VII

Produktsammensetning

C	12,1 vekt-%
N	1,98 vekt-%
Na	640 ppm
Al ₂ O ₃	5,0 vekt-%
SiO ₂	74,9 vekt-%
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molforhold	25,4

Adsorpsjon, vekt-%

Cykloheksan	9,1
N-heksan	14,9
H ₂ O	

Overflateareal, m ² /g	479
-----------------------------------	-----

Eksempel 8

25 g faststoff krystallprodukt fra eksempel 7 ble kalsinert i en strømmende nitrogenatmosfære ved 538°C i 5 timer, etterfulgt av skylling med 5% oksyngengass (balanse N₂) i ytterligere 16 timer ved 538°C.

Individuelle 3 g prøver av kalsinert materiale ble ionebyttet med 100 ml 0,1N TEABr, TPABr og LaCl₃-oppløsning separat. Hver utbytting ble gjennomført ved omgivelsestemperatur i 24 timer og gjentatt tre ganger. De utbyttede ble oppsamlet ved filtrering, vann-vasket slik at de var halogenid-frie og tørket. Sammensetningene med de utbyttede prøvene er oppsatt i tabellen under.

Utbyttede ioner

Ionisk sammensetning, vekt-%	TEA	TPA	La
Na	0,095	0,089	0,063
N	0,30	0,38	0,03
C	2,89	3,63	-
La	-	-	1,04

Eksempel 9

Den La-utbyttede prøven fra eksempel 8 hadde størrelse fra 14 til 25 mesh og deretter kalsinert i luft ved 538°C i 3 timer. Det kalsinerte materialet hadde en alfa-verdi på 173.

Eksempel 10

Den kalsinerte prøven La-utbyttet materiale fra eksempel 9 ble kraftig dampet ved 649°C i 100 i 2 timer. Den dampede prøven hadde en alfa-verdi på 22, og det demonstrerer at zeolitten hadde meget god stabilitet under den strenge hydrotermale behandlingen.

Eksempel 11

Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av foreliggende zeolitt der X i den generelle formelen over betyr bor. Borsyre, 2,59 deler, ble tilsatt til en oppløsning som

inneholder 1 del 45% KOH-oppløsning og 42,96 deler H₂O. Til dette ble det tilsatt 8,56 deler Ultrasil silika og blandingen ble grundig homogenisert. 3,88 deler heksametylenimin ble tilsatt blandingen.

5

Reaksjonsblandingen hadde følgende sammensetning i molforhold:

	SiO ₂ /B ₂ O ₃ =	6,1
10	OH ⁻ /SiO ₂ =	0,06
	H ₂ O/SiO ₂ =	19,0
	K/SiO ₂ =	0,06
	R/SiO ₂ =	0,30

15 der R er heksametylenimin.

Blandingen ble krystallisert i en rustfri stålreaktor, med risting ved 150°C i 8 dager. Det krystallinske produktet ble filtrert, vasket med vann og tørket ved 120°C. En del av produktet ble kalsinert i 6 timer ved 540°C og ble funnet å ha følgende sorpsjonskapasiteter:

	H ₂ O	11,7 vekt-%
	Cykloheksan	7,5 vekt-%
25	n-heksan	11,4 vekt-%

Overflatearealet av det kalsinerte krystallinske materialet ble målt (BET) til å være 405 m²/g.

30 Den kjemiske sammensetningen av det kalsinerte materialet ble bestemt som følger:

	N	1,94 vekt-%
	Na	175 ppm
	K	0,60 vekt-%
35	Bor	1,04 vekt-%
	Al ₂ O ₃	920 ppm
	SiO ₂	75,9 vekt-%

Aske	74,11 vekt-%
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, molart forhold	1406
$\text{SiO}_2/(\text{Al}+\text{B})_2\text{O}_3$, molart forhold	25,8

Eksempel 12

En porsjon av det kalsinerte krystallinske produktet fra eksempel 11 ble behandlet med NH_4Cl og kalsinert igjen. Det endelige krystallinske produktet ble testet i alfa-testen og funnet å ha en alfa-verdi på 1.

Eksempel 13

Dette eksemplet illustrerer en annen fremstilling av zeolitten der X med den generelle formelen over betyr bor. Borsyre, 2,23 deler, ble tilsatt til en oppløsning med 1 del 50% NaOH -oppløsning og 73,89 deler H_2O . Til denne oppløsningen ble det tilsatt 15,29 deler HiSil silika etterfulgt av 6,69 deler heksametylenimin. Reaksjonsblandingen hadde følgende sammensetning i molforhold:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	= 12,3
OH^-/SiO_2	= 0,056
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	= 18,6
K/SiO_2	= 0,056
R/SiO_2	= 0,30

der R er heksametylenimin.

Blandingen ble krystallisert i en rustfri stålreaktor med risting ved 300°C i 9 dager. Det krystallinske produktet ble filtrert, vasket med vann og tørket ved 120°C . Sorpsjonskapasitetene til det kalsinerte materiale (6 timer ved 540°C) ble målt:

H_2O	14,4 vekt-%
Cykloheksan	4,6 vekt-%
n-heksan	14,0 vekt-%

Overflatearealet av det kalsinerte krystallinske materialet ble målt å være 438 m²/g.

- 5 Den kjemiske sammensetningen av det kalsinerte materialet ble bestemt å være som følger:

	<u>Komponent</u>	<u>Vekt-%</u>
	N	2,48
10	Na	0,06
	Bor	0,83
	Al ₂ O ₂	0,50
	SiO ₂	73,4
15	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molart forhold	249
	SiO ₂ /(Al+B) ₂ O ₃ , molart forhold	28,2

Eksempel 14

- 20 En porsjon av det kalsinerte krystallinske produktet fra eksempel 13 ble undersøkt i alfa-testen og funnet å ha en alfa-verdi på 5.

Eksempel 15 og 16

- 25 Disse eksemplene illustrerer den katalytiske omdanningen av en blanding av toluen og en C₉+-aromattilførsel med en zeolitt fra tabell I-IV (eksempel 15) og sammenligning av yteevnen til denne zeolitten med den til ZSM-5, dvs. en katalysator som er utenfor omfanget av denne oppfinnelsen (eksempel 16).

- 30
35 Zeolitten i oppfinnelsen ble fremstilt ved tilsetning av 4,49 deler heksametylenimin til en blanding som inneholder 1,00 deler natriumaluminat, 1,00 del 50% NaOH, 8,54 deler Ultrasil VN3 og 44,19 deler deionisert H₂O. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 143°C og omrørt i en autoklav ved den temperaturen til krystallisering. Etter at full krystallinitet var oppnådd, ble hoveddelen av heksametylenimin fjernet fra

autoklaven ved kontrollert destillering og zeolittkrystallene separert fra den gjenværende væsken ved filtrering, vasket med deionisert H_2O og tørket. En 65 vekt-% zeolitt/35 vekt-% Al_2O_3 -katalysatorsammensetning ble fremstilt fra zeolitten ved ekstrudering. Materialet ble deretter tørket over natten ved $120^\circ C$, kalsinert ved $480^\circ C$ i 3 timer i 3v/v/min N_2 , deretter behandlet med 50 vol-% luft/50 vol-% N_2 ved 3v/v/min, altså ved $480^\circ C$ i en time. Kalsineringen var fullstendig ved heving av temperaturen til $540^\circ C$ ved $3^\circ C/min$ og endelig dreining til 100% luft (3v/v/min) og holding av denne temperaturen i 3 timer. En tilsvarende prosess ble anvendt til å fremstille ZSM-5-katalysatoren.

Egenskapene til zeolittkatalysatorsammensetningene er fremsatt i tabell VIII som følger:

TABELL VIII

	<u>Zeolitt fra tabell I-IV</u>	<u>ZSM-5</u>
SiO_2/Al_2O_3 , molar	25	26
Alfa-verdi	215	423
Natrium, ppm	630	135
Overflateareal, m^2/g	451	325
Virkelig tetthet, g/cm^3	2,57	2,64
Partikkeltetthet, g/cm^3	0,82	0,87
Porevolum, cm^3/g	0,83	0,77

C_9 -aromattilførselen hadde sammensetning som fremsatt i tabell IX som følger:

TABELL IX

	<u>Vekt-%</u>	<u>Mol-%</u>
Etylenbenzen	0,02	0,02
p-xylen	0,14	0,16
o-xylen	0,36	0,41
C_9 -aromater	83,29	84,60
TMB (trimetylbenzen)	39,05	39,66
MEB /metyletylbenzen)	37,38	37,97

(tabell forts.)	<u>Vekt-.</u> %	<u>Mol-.</u> %
C ₁₀ +-aromater	15,53	14,28
DEB (dimetyletylbenzen)	6,59	6,00
DMEB	4,51	4,10
5		
Totale xylener	0,50	0,58
Totale aromater	99,34	99,49
Totale ikke-aromater	0,00	0,00

10 De samlede tilførselssammensetningene vist i tabell X som følger:

TABELL X
Samlet tilførselsammensetning

	<u>Eksempel 15</u>	<u>Eksempel 16</u>
15 Toluen	67,45	66,86
C ₉ +	31,84	31,88
C ₉ -	0,71	1,26

20 Hver av eksperimentene ble gjennomført i en rustfri stål-reaktor som har en ytre diameter på 1 cm ved 4240 kPa, 4 t⁻¹ vekt-tid-rom-hastighet (basert på zeolitt) og et hydrogen/-hydrokarbonmolforhold på 2. Toluenet ble til å begynne med sendt over katalysatoren i hvert tilfelle ved en temperatur
25 som er nødvendig til å opprettholde 48 ± 1 vekt-% toluen omdanning.

Tabell XI under fremsetter reaksjonsbetingelsene og produkt-distribusjonene:

30

35

TABELL XI
Produktresultater

	<u>Eksempel 15</u>	<u>Eksempel 16</u>
<u>Betingelser</u>		
5 Temperatur ⁽¹⁾ , °C	473	398,9
Toluenomdanning, vekt-%	48 ⁽²⁾	48 ⁽²⁾
C ₉ + - omdanning, vekt-%	66	62
<u>Produktdistribusjoner</u>		
10 C ₅ -, vekt-%	7,53	7,16
Benzen	16,94	19,86
Toluen	39,63	38,31
Etylbenzen	1,37	1,34
15 p-xylen	5,74	5,04
m-xylen	12,26	10,93
o-xylen	5,59	4,86
Xylen/benzen, molforhold	1,02	0,77
C ₉ +, vekt-%	10,94	12,50

(1) Begynnende temperatur nødvendig til å opprettholde 48 ± 1 vekt-% toluenomdanning.

(2) Begynnende toluenomdanning som ble hhv. 41 vekt-% og 43 vekt-%, i eksemplene 15 og 16 etter C₉+ - tilførseltilsetting.

Det observeres fra disse eksperimentene at foreliggende prosess, eksemplifisert ved eksempel 15, skaffer til veie øket produkt xylen når den blir sammenlignet med eksperiment som blir gjennomført med en lignende tilførsel ved å anvende ZSM-5-katalysator.

En ytterligere fordel frembrakt ved foreliggende fremgangsmåte er den økede C₉+ - omdanningen (eksempel 17: 66 vekt-% sammenlignet med eksempel 18: 62 vekt-%).

Eksempel 17 og 18

Fremgangsmåten i eksempel 15 og 16 ble gjentatt med tilførsels sammensetninger som er vist i tabell XII under og med vekt-tid-rom-hastighet øket til 6 t^{-1} . Produktdistribusjoner fra disse eksperimentene er presentert i tabell XIII under.

TABELL XII

	<u>Eksempel 17</u>	<u>Eksempel 18</u>
10 Toluen	67,45	66,55
C ₉ +	31,84	32,17
C ₉ -	0,71	1,28

TABELL XIII

	<u>Eksempel 17</u>	<u>Eksempel 18</u>
<u>Katalysator</u>	<u>Zeolitt fra tabell I-IV</u>	<u>ZSM-5</u>
<u>Produktdistribusjon</u>		
C ₅ -, vekt-%	5,33	6,09
20 Benzen, vekt-%	15,71	18,51
Toluen, vekt-%	41,90	39,61
Etylbenzen, vekt-%	1,66	1,40
p-xylen, vekt-%	5,45	4,97
m-xylen, vekt-%	11,55	10,61
25 o-xylen, vekt-%	5,31	4,62
Xylen/benzen, molforhold	1,04	0,80
C ₉ +, vekt-%	13,09	14,19

30 Resultatene fra eksemplene 17 og 18 demonstrerer igjen den uventede forbedringen med foreliggende oppfinnelse. Produkt-molforholdet av xylen/benzen var 1,04 i eksempel 17 sammenlignet med bare 0,80 fra eksempel 18.

Eksempel 19

35 Dette eksemplet sammenligner yteevnen til to zeolitt beta-katalysatorsammensetninger til omdanning av en blanding

toluen og mesitylen med den fra tre ZSM-5-katalysatorsammensetninger.

5 Omdanningsbetingelsene inkluderer et toluen til mesitylen-
molforhold på 2:1, et hydrogen til hydrokarbonmolforhold på
1:1, en temperatur på 427°C (unntatt der annet er bemerket)
et trykk på 1825 kPa og en WHSV på 5.

10 Analyser av reaksjonsproduktene ble gjennomført ved 4 og 24
timer. Resultatene av omdanningene er fremsatt i tabell XIV
som følger:

15

20

25

30

35

TABELL XIV

Resultater av katalytisk disproportionering av toluen med mesitylen

	Tid på damp: 4 timer				Xylen/benzen molforhold
	Mesitylen- omdanning, %	Toluen- omdanning, %	Alkylgruppe- selektivitet, %	Ringkon- servering, %	
<u>Zeolitt</u>					
1 vekt-% Ni-ZSM-5	43,3	27,0	93,7	98,6	4,17
ZSM-5	59,2	39,8	86,6	100,7	1,96
Dampet ZSM-5	43,6	43,5	93,5	99,1	2,44
Dampet beta	61,5	35,6	94,3	99,8	7,14
Dampet 0,1 vekt-% Pt-beta	60,5	41,6	94,7	97,8	7,69

29

	Tid på damp: 24 timer				Xylen/benzen molforhold
	Mesitylen- omdanning, %	Toluen- omdanning, %	Alkylgruppe- selektivitet, %	Ringkon- servering, %	
<u>Zeolitt</u>					
1 vekt-% Ni-ZSM-5	42,5	28,2	94,2	98,7	4,00
ZSM-5	--	--	--	--	--
Dampet ZSM-5	37,5	44,0	93,9	99,0	2,13
Dampet beta	57,1	27,4	94,2	100,3	9,09
Dampet 0,1 vekt-% Pt-beta	60,8	37,5	94,4	98,4	8,33

300371

Disse data viser at zeolitt beta-katalysatorsammensetningene er mer aktive, mer stabile og mer selektive (dannelse av mer xylen enn benzen) enn ZSM-5-katalysatorsammensetninger. Tilsetning av 0,1% platina til beta-katalysatorsammensetningen forbedret ytterligere stabiliteten under opprettholdelse av de fremtrukke fordelene i xylen/benzemolforholdene.

Eksempel 20-22

Disse eksemplene sammenligner yteevnen til to katalysatorer der bruken av disse er innenfor rekkevidden til oppfinnelsen, dvs. 0,1 vekt-% Pt-zeolitt beta (eksempel 20) og 0,1 vekt-% Pt-ZSM-12 (eksempel 22), med en zeolitt der anvendelsen er utenfor omfanget til oppfinnelsen, dvs. 0,1 vekt-% Pt-mordenitt (eksempel 21). Hver katalysatorsammensetning inneholdt 65% av zeolitten og 35% Kaiser-alumina. Katalysatorene ble dampet i 10 timer ved 540°C for zeolitt-beta og 4 timer ved 480°C for mordenitt og ZSM-12 ved atmosfærisk trykk og 100% damp. Disse dampingsforholdene frembrakte katalysatorer som har alfa-verdier på tilnærmet 50 forut for impregnering med platina. Platina ble inkorporert i hver dampet katalysator ved begynnende fuktighetsteknikk ved å anvende klorplatinasyre.

Analyse av C₉+-aromattilførsel som blir benyttet i disse eksemplene fremsatt i tabell XV som følger:

TABELL XV

C₉+-aromattilførselsammensetning

<u>Komponent</u>	<u>Vekt-%</u>
Xylen	0,26
Trimetylbenzen	38,78
Etyltoluen	37,59
Propylbenzen	5,70
Di-etylbenzen	5,72
Di-metyletylenzen	4,65

(tabell forts.)

5	<u>Komponent</u>	<u>Vekt-%</u>
	Total-C ₉ -aromater	83,39
	Total-C ₁₀ -aromater	14,36
	Totalaromater	99,34
	Total-ikke-aromater	0,00

10

Fire råstoffer ble evaluert: en 60/40 vekt-% toluen/C₉+-aromatblanding (råstoff A), en 40/60 vekt-% toluen/C₉+-aromatblanding (råstoff B), C₉+-aromattilførsel i seg selv (råstoff C) og C₉+-aromattilførselen som inneholder 10 vekt-% n-decen (råstoff D). Resultatene som ble oppnådd med hver av de tre katalystorsammensetningene og hver av de fire foregående råstoffene er oppsummert i tabell XVI som følger:

<u>TABELL XVI</u>				
	<u>Eksempel 20</u>	<u>Eksempel 21</u>	<u>Eksempel 22</u>	
	<u>Råstoff A, % omdanning</u>			
	Trimetylbenzen	62	57	54
	Etyltoluen	55	68	70
	C ₁₀ -aromater	37	49	39
25	Xylen/benzen-molforhold	2,86	1,96	1,79
	<u>Råstoff B, % omdanning</u>			
	Trimetylbenzen	53	52	58
	Etyltoluen	51	55	68
30	C ₁₀ -aromater	15	35	31
	Xylen/benzen-molforhold	3,85	3,03	2,70
	<u>Råstoff C, % omdanning</u>			
	Trimetylbenzen	44	40	52
35	Etyltoluen	66	66	77
	C ₁₀ -aromater	<1	31	31
	Xylen/benzen-molforhold	5,88	5,26	6,67

(tabell forts.)

	<u>Eksempel 20</u>	<u>Eksempel 21</u>	<u>Eksempel 22</u>
<u>Råstoff C, % omdanning</u>			
Trimetylbenzen	21	34	34
Etyltoluen	42	56	68
C ₁₀ -aromater	--	9	17
Xylen/benzen-molforhold	2,86	4,55	5,88

I hvert eksempel ble 10 cm³ katalysatorsammensetning knust til 20/60 mesh og ført inn i en rustfri stålreaktor som deretter ble oppvarmet til konstant reaksjonstemperatur 427°C og trykk 1825 kPa i strømmende hydrogen. Hydrokarbontilførselen, dvs. toluen og den foregående C₉+-aromaten ble startet (WHSV = 2,5) og materialbalansene ble tatt etter 48 timers på-strøm.

Zeolitt-beta (eksempel 20) utviste den høyeste transalkyleringssелеktiviteten, dvs. det høyeste xylen/benzenmolforhold (råstoff C) av de tre katalysatorene. Mens mordenitt (eksempel 21) og ZSM-12 (eksempel 22) viste ca. det samme i disproporsjonering av toluen (råstoff A og B) når mengden C₉+-aromater i råstoffet økte (råstoff B), og ZSM-12-katalysatoren oppførte seg betydelig bedre. Selv om hver katalysator ga en reduksjon i aktivitet ved tilsetning av parafin, dvs. n-decen (råstoff D), var ZSM-12 (eksempel 22) minst påvirket og dette indikerer at denne zeolitten er særlig ønskelig for transalkylering/disproporsjoneringsomdanning av C₉+-aromat-inneholdende råstoff som ikke tidligere hadde blitt bearbeidet for fjerning av parafin.

Eksempel 23-37

Disse eksemplene illustrerer anvendelse av zeolitten i oppfinnelsen i omdanning av duren. Zeolitten ble fremstilt ved tilsetning av 4,49 deler heksametylenimin til en blanding som inneholder 1,00 del natriumaluminat, 1,00 del 50% NaOH, 8,54 deler Ultrasil VN3 og 44,19 deler deionisert H₂O.

Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 143°C og omrørt i en autoklav ved denne temperaturen til krystallisering. Etter at fullstendig krystallinitet ble oppnådd, ble hovedmengden med heksametylenimin fjernet fra autoklaven ved regulert destillering og zeolittkrystallene separert fra den gjenværende væsken ved filtrering, vasket med deionisert H₂O og tørket. En porsjon av zeolittkrystallene ble kombinert med Al₂O₃ for å danne en blanding av 65 vektdeler zeolitt og 35 deler Al₂O₃. Vann ble tilsatt til denne blandingen for å tillate at den resulterende katalysatoren skulle bli dannet til ekstrudater. Katalysatoren ble aktivert ved kalsinering ved 480°C i 3v/v/min nitrogen i tre timer, deretter behandlet med 50 volum-% luft/50 volum-% N₂ ved 3v/v/min, også ved 480°C. Kalsineringen var fullstendig ved heving av temperaturen til 540°C ved 5°F/min og endelig omkobling til 100% luft (3v/v/min) og holding ved 540°C i tre timer.

Tilførselen som ble benyttet var en blanding av tilnærmet 25 vekt-% duren og 75 vekt-% benzen. Temperaturen, trykk, hydrogen til hydrokarbonmolforhold og WHSV- (basert på zeolitt) betingelsene og produktdistribusjonene som ble oppnådd i hvert eksempel er fremsatt i tabell XVII som følger:

TABELL XVIII

Betingelser	Til- førsel	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Temperatur, °C	--	316	371	371	371	427	428	428	428	428	428	428	428	454	454	545
WHSV (zeolitt)	--	4,3	4,0	4,0	4,1	4,1	4,0	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0	4,0
Trykk kPa		4240	4240	4240	4240	4445	4445	4445	4514	4376	4376	4445	4445	4376	4376	4376
H ₂ HC-molforhold	--	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Produktdis- tribusjon, vekt-%																
C ₅ -	--	0,2	0,2	0,2	0,1	1,2	0,9	0,9	0,7	1,1	0,8	0,9	0,7	1,6	1,5	1,3
Benzen	75,2	70,6	69,2	70,6	71,6	66,1	63,9	63,7	66,0	66,3	63,9	64,0	69,0	62,8	63,5	61,4
Toluen	--	5,3	5,9	4,4	3,6	10,6	9,9	9,3	8,7	8,3	8,7	8,7	7,6	13,1	12,4	12,5
Etylbenzen	--	0,1	0,2	0,2	0,2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	1,0	1,0	1,0
Xylener	--	1,5	1,6	1,1	0,9	2,0	3,7	3,5	3,3	3,1	3,3	3,3	2,7	4,8	4,5	4,6
Etyltolener	--	--	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trimetylbenzener	0,2	5,9	7,2	5,7	4,7	8,5	8,8	8,7	8,1	7,8	8,6	8,6	7,2	8,1	7,9	8,5
Duren	24,6	14,5	13,7	15,5	16,5	9,0	10,3	11,3	10,8	10,9	12,0	11,9	10,6	7,3	7,8	9,1
Ukjente fraksjoner	--	1,9	1,9	2,2	2,3	1,5	1,6	1,8	1,7	1,8	2,0	1,9	1,6	1,2	1,3	1,5
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
% duren omdannet		41,1	44,3	37,0	32,9	63,4	58,1	54,1	56,1	55,7	51,2	51,6	56,9	70,3	68,3	63,0

Data viser at zeolitten i tabellene I-IV er effektive i konvertering av modellen duren/benzentilførselen. Mellom 315-
5 427°C ble det observert et område med durenomdanning på fra 33-70%. Selektivitetene for toluen var i området fra 3-13% og selektivitetene for xylener var i området fra 1-5%.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

5 1.

Fremgangsmåte for omdanning av et råstoff som inneholder minst en C₉+-aromatisk forbindelse til et produkt som inneholder C₆-C₈-aromatiske forbindelser, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter at man bringer nevnte råstoff i kontakt med en omdanningskatalysator som omfatter en zeolitt med et røntgen-diffraksjonsmønster som har følgende linjer:

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at zeolitten oppviser et røntgen-diffraksjonsmønster som har følgende linjer:

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
3,91 ± 0,07	M-VS

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at zeolitten oppviser et røntgen-diffraksjonsmønster som har følgende linjer:

<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
30,0 ± 2,2	W-M
22,1 ± 1,3	W
6,00 ± 0,1	W-M
4,06 ± 0,07	W-S
3,91 ± 0,07	M-VS

4.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at zeolitten oppviser et røntgen-diffraksjonsmønster
som har følgende linjer:

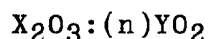
	<u>Interplanar d-avstand (Å)</u>	<u>Relativ intensitet, I/I₀ x 100</u>
	30,0 ± 2,2	W-M
10	22,1 ± 1,3	W
	12,36 ± 0,2	M-VS
	11,03 ± 0,2	M-S
	8,83 ± 0,14	M-VS
	6,86 ± 0,14	W-M
15	6,18 ± 0,12	M-VS
	6,00 ± 0,10	W-M
	5,54 ± 0,10	W-M
	4,92 ± 0,09	W
	4,64 ± 0,08	W
20	4,41 ± 0,08	W-M
	4,25 ± 0,08	W
	4,10 ± 0,07	W-S
	4,06 ± 0,07	W-S
	3,91 ± 0,07	M-VS
25	3,75 ± 0,06	W-M
	3,56 ± 0,06	W-M
	3,42 ± 0,06	VS
	3,30 ± 0,05	W-M
	3,20 ± 0,05	W-M
30	3,14 ± 0,05	W-M
	3,07 ± 0,05	W
	2,99 ± 0,05	W
	2,82 ± 0,05	W
	2,78 ± 0,05	W
35	2,68 ± 0,05	W
	2,59 ± 0,05	W

5.

5 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, karakterisert ved at zeolitten har likevektsadsorpsjonskapasiteter som er høyere enn 4,5 vekt-% for cykloheksandamp og høyere enn 10 vekt-% for n-heksandamp.

6.

10 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, karakterisert ved at zeolitten har en sammensetning som omfatter det molare forhold



15

der n er minst 10, X er et treverdigelement og Y er et fireverdigelement.

7.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 6, karakterisert ved at X omfatter aluminium og Y omfatter silisium.

8.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at den C₉+-aromatiske forbindelsen i råstoffet blir utvalgt fra trimetylbenzener, dimetyletylbenzener, dietylbenzener og blandinger derav.

9.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at C₉+-aromatforbindelsen(e) er tilstede i minst 3 vekt-% av samlet råstoff, og balansen av råstoffet omfatter toluen og/eller benzen.

35 10.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at omdanningsbetingelsene inkluderer en temperatur fra 90 til 675°C, et trykk på 100 til 7000 KPa (atmosfærisk

300371

39

til 1000 psig) og et hydrogen til hydrokarbonmolforhold på
0,1 til 500.

5

10

15

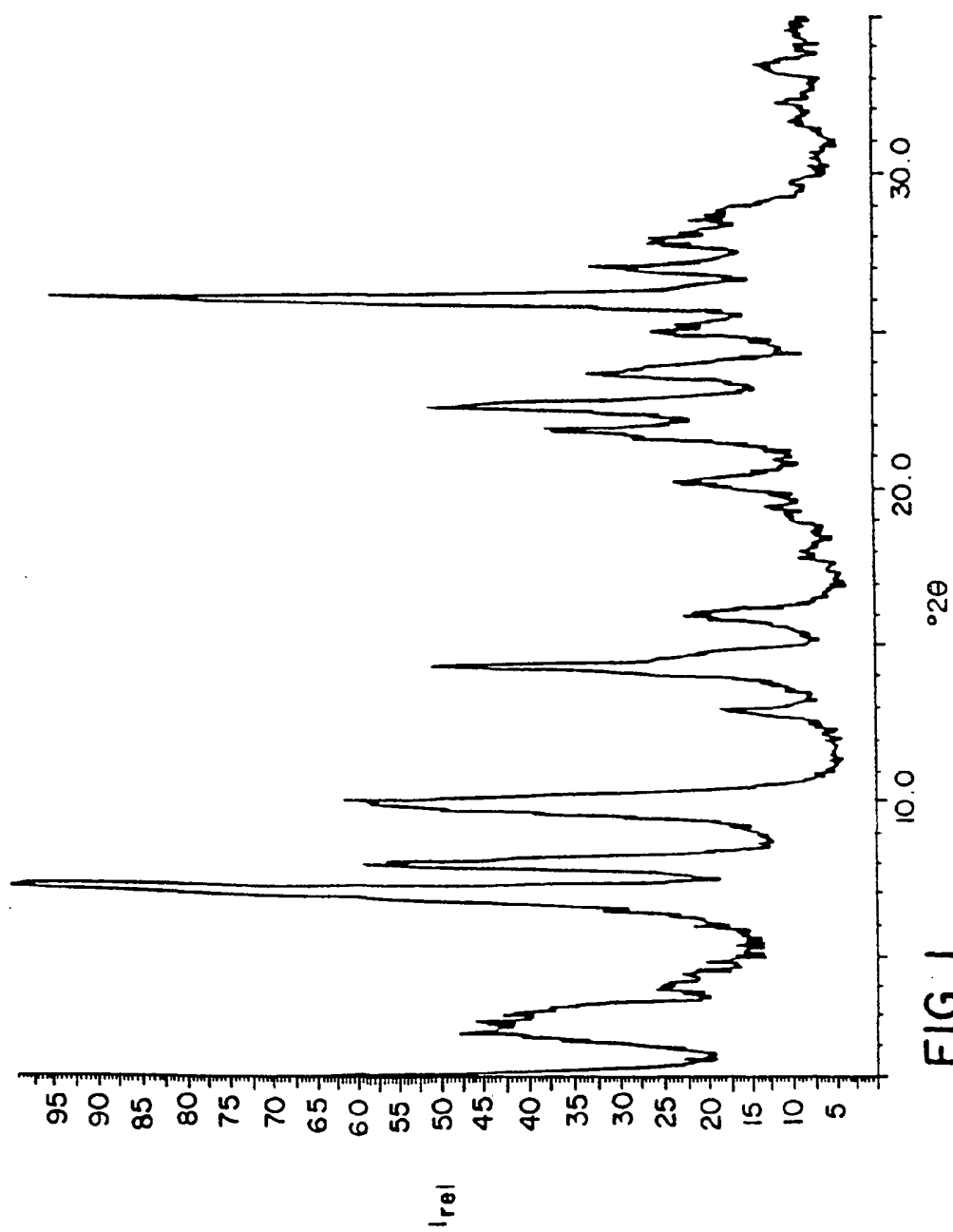
20

25

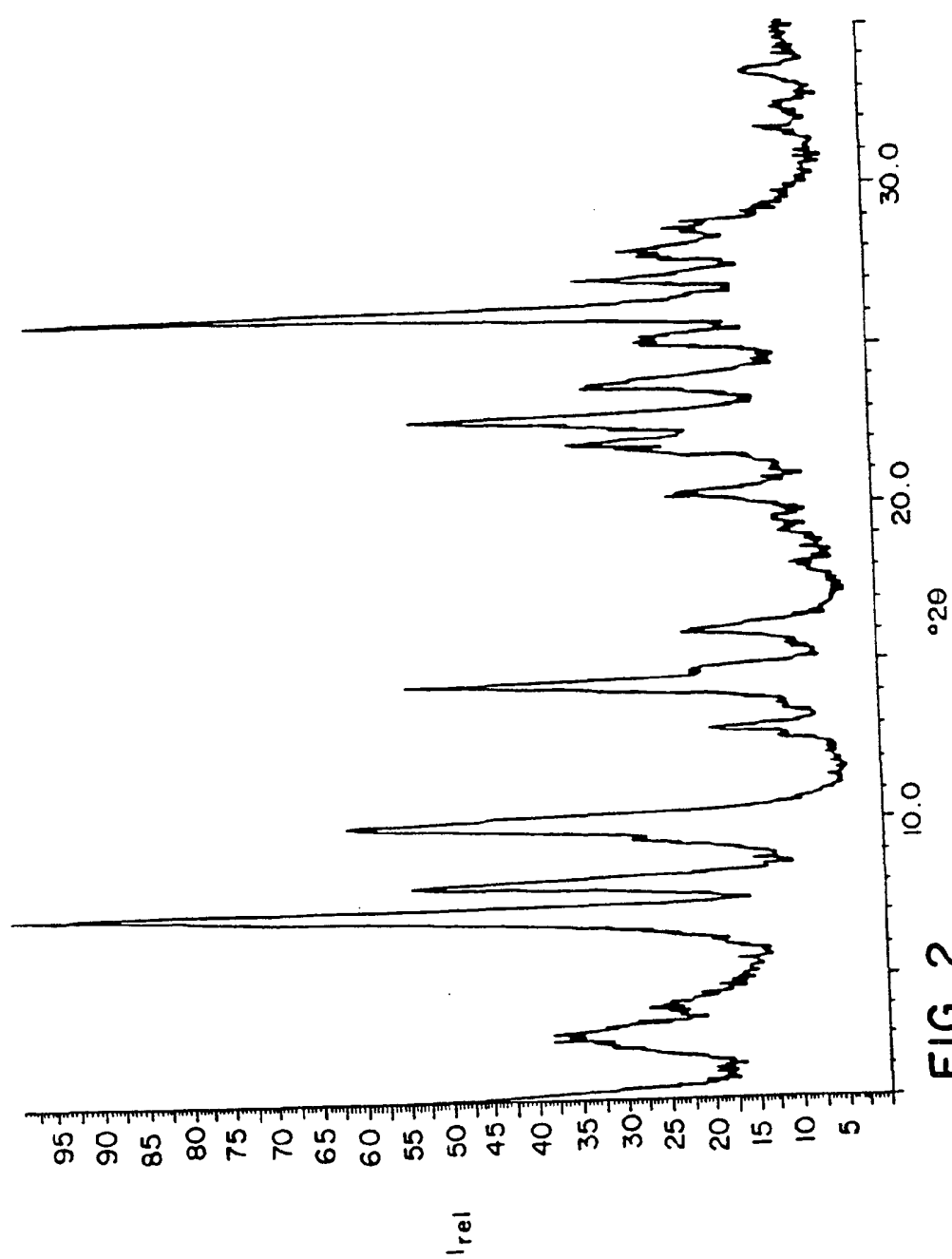
30

35

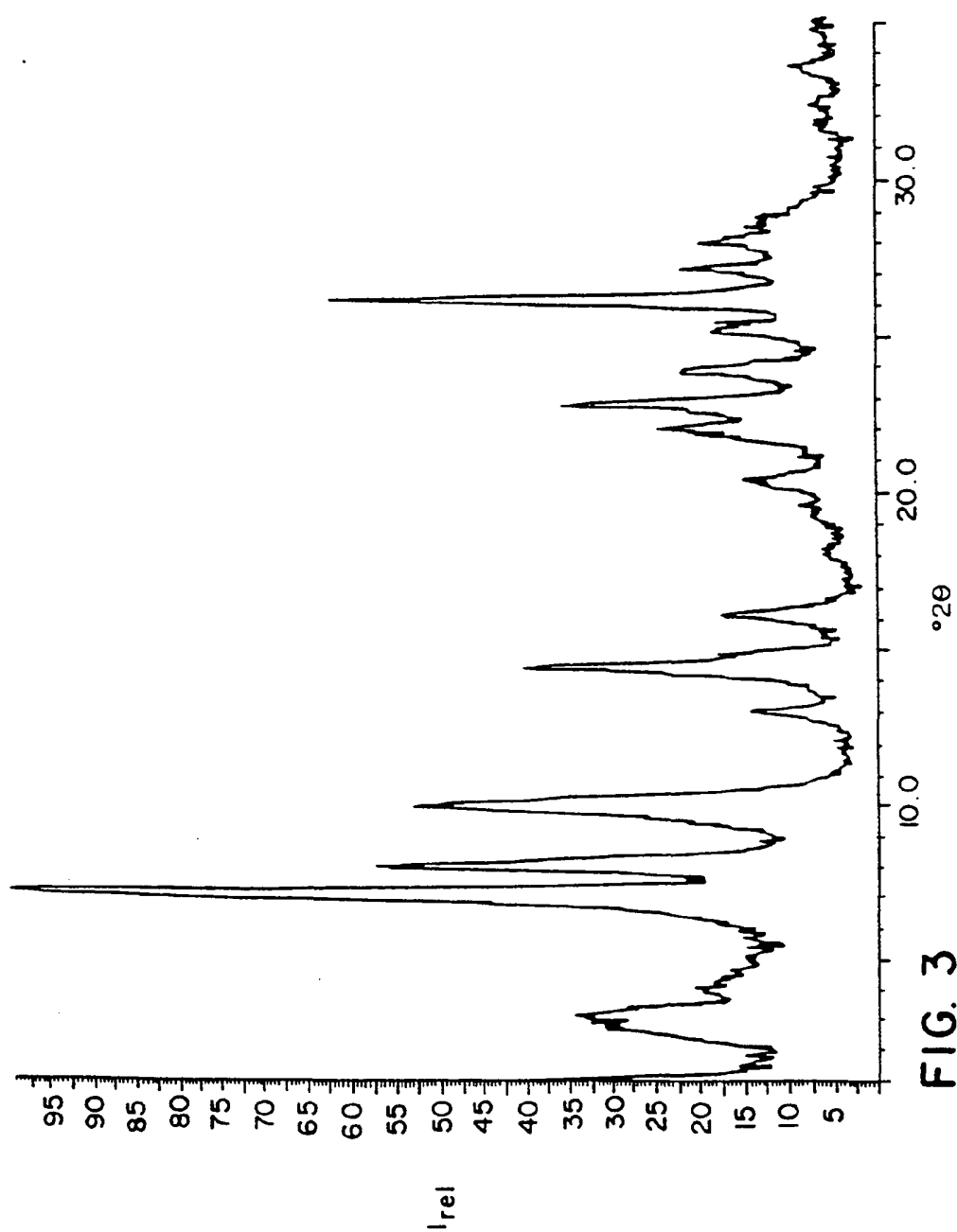
300371



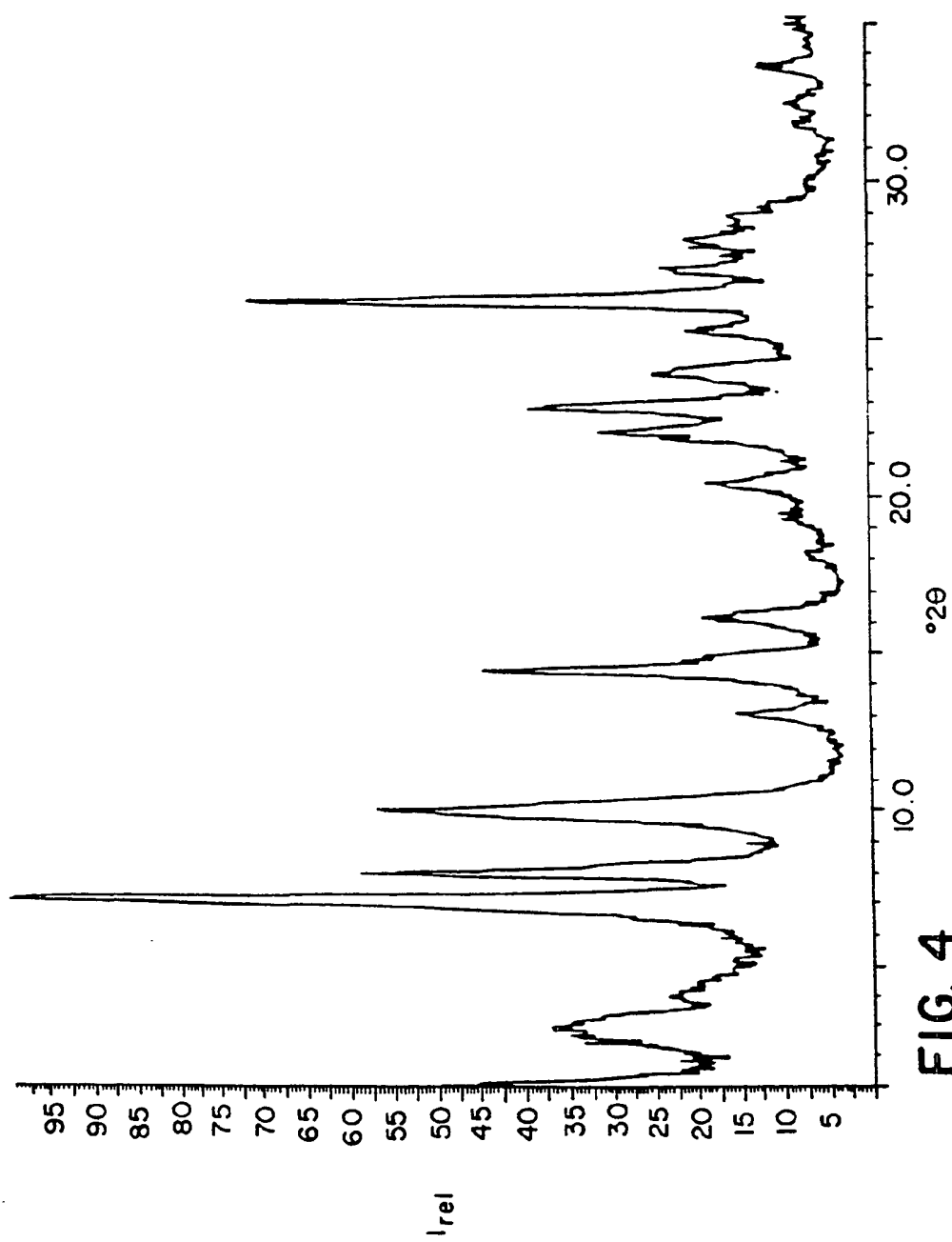
300371



300371



300371



300371

