(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **161508 B**

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **4436/81**

(22) Indleveringsdag: **07 okt 1981**

(41) Alm. tilgængelig: **12 apr 1982**

(44) Fremlagt: **15 jul 1991**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **11 okt 1980 GB 8032910**

(51) Int.Cl.[5] **C 07 C 2/84**
C 07 C 15/00

(71) Ansøger: **The *British Petroleum Company Limited; Britannic House; Moor Lane; London EC2Y 9BU, GB**

(72) Opfinder: **Dilip *Dave; GB, Antony Harold Patrick *Hall; GB**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske carbonhydrider ud fra C2-carbonhydrider

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4180689

(57) Sammendrag:

4436-81

Aromatiske carbonhydrider fremstilles ved, at man ved en temperatur mellem 580 og 750°C bringer et carbonhydrid med mindst 70 vægt% C_2-carbonhydrider i kontakt med en katalysator omfattende aluminosilicat, hvorpå er aflejret gallium og/eller aluminosilicat, hvori kationer er udvekslet med galliumioner, hvilke aluminosilicater har et molforhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på mindst 5:1.

DK 161508 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske carbonhydrider ud fra et carbonhydridmateriale med stort indhold af carbonhydrider med 2 carbonatomer.

De kendte synteseveje til fremstilling af aromatiske forbindelser ud fra carbonhydrider med åben kæde er gået ud fra materialer med mindst 3 carbonatomer. Sådanne materialer underkastes først en dimerisering, og det dimeriserede produkt ringsluttes derpå over forskellige katalysatorer ved temperaturer i området fra 500-600°C. Sådanne fremgangsmåder er f.eks. beskrevet i de britiske patentskrifter nr. 1.507.788 og 1.561.590, der svarer til US 4.180.689.

Anvendelse af et carbonhydrid som udgangsmateriale med mindre end 3 carbonatomer medfører økonomiske fordele i forhold til anvendelse af råmaterialer med f.eks. 3 eller 4 carbonatomer. Nedenfor er foretaget en sammenligning mellem typiske markedsværdier for relevante materialer:

Ethylen:	USD 22,5/ton
Propan:	USA 130/ton
Butan:	USA 140/ton
Aromater:	USA 300/ton.

De største udbytter af aromater, som blev opnået ifølge beskrivelsen til ovennævnte US patent 4.180.689, er i Eksempel 8, hvor der anvendes isobutan. Ved beregninger ud fra ovenstående priser ses, at der for hvert 100 ton anvendt isobutan opnås aromater, hvis værdi overstiger værdien af udgangsmaterialet med USD 2222. Af de nedenfor anførte eksempler fremgår, at der med C_2-carbonhydrider fås en større værditilvækst, nemlig fra USD 3995 til USD 4530.

Opfindelsen angår i overensstemmelse hermed en fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske carbonhydrider, ved hvilken et carbonhydrid-råmateriale bringes i kontakt med et katalysatormateriale omfattende et aluminiumsilicat, hvorpå der er afsat gallium og/eller et aluminiumsilicat, hvori kationer er udvekslet med gallium-

ioner, idet aluminiumsilicaterne har et molforhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på mindst 5:1, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der anvendes et carbonhydridråmateriale, som indeholder mindst 70 vægt% C_2-carbonhydrider, og at nævnte kontakt foretages ved en temperatur i området fra 580 til 750°C.

C_2-Carbonhydridet i udgangsmaterialet kan være ethan, ethylen eller blandinger deraf. Udgangsmaterialet kan endvidere indeholde andre åbenkædede carbonhydrider med mellem 3 og 8 carbonatomer som coreaktanter. Specielle eksempler på sådanne yderligere coreaktanter er propan, propylen, n-butan, isobutan, n-butener og isobuten. Carbonhydridudgangsmaterialet indeholder passende mindst 80 vægt% C_2-carbonhydrider.

Galliummet i katalysatoren kan være til stede som galliumoxid og/eller som galliumioner, hvis kationer i aluminosilicatbæreren er blevet udvekslet med galliumioner. Ved udveksling af kationer i aluminosilicatet med galliumioner tilføres sidstnævnte hensigtsmæssigt som en vandig opløsning af et galliumsalt, såsom f.eks. galliumnitrat, galliumchlorid eller galliumsulfat. Sådanne katalysatorer kan fremstilles ved sædvanlig ionbygningsteknik og de således fremstillede katalysatorer tørres efter fremstillingen. F.eks. kan en vandig opløsning af en galliumforbindelse,såsom galliumnitrat, bringes i kontakt med aluminosilicatet ved stuetemperatur eller ved forhøjet temperatur, f.eks. ved tilbagesvaling. Aluminosilicatet, der har været underkastet ionbytning, isoleres derpå ved dekantering efter fulgt af filtrering, vaskes flere gange med deioniseret vand og tørres til slut. Før tilsætning til den vandigeopløsning af galliumforbindelsen kan aluminosilicatet behandles som beskrevet i offentliggjort europæisk patentansøgning nr. 0024930.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan også udføres under anvendelse af katalysatorer, i hvilke det afsatte gallium imprægneres på overfladen af aluminosilicatet eller inkorporeres i de intrakrystallinske zeolytiske

kaviteter som en galliumforbindelse, der frembringer galliumoxid ved aktivering af katalysatoren før kontakt med carbonhydridudgangsmaterialet. Et eksempel på en egnet galliumforbindelse er galliumnitrat. Der kan anvendes sædvanlig imprægneringsteknik til fremstilling af disse katalysatorer.

Imprægneringen kan ske ved at fremstille en opløsning, f.eks. en vandig opløsning, af en galliumforbindelse, såsom f.eks. galliumnitrat, og sætte et sædvanligt aluminosilicat til den vandige opløsning under omhyggelig omrøring til dannelse af en pasta. Denne pasta tørres derpå ved forhøjet temperatur i vakuum.

Hvis katalysatoren fremstilles ved anvendelse af en forbindelse af gallium, som ioniseres i vandig opløsning, f.eks. galliumnitrat, er det uundgåeligt, at nogle af galliumionerne vil udveksles med kationerne i aluminosilicatet, selv om processen foretages som en imprægnering af aluminosilicatet.

Aluminosilicaterne, hvorpå der er afsat galliumforbindelser,og/eller i hvilke en udveksling med galliumioner kan foretages, har hensigtsmæssigt et forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid andragende mellem 20:1 og 150:1 og kan udvælges blandt zeolitter med den almene formel: $M_{2/n}O,Al_2O_3,ySiO_2zH_2O$, hvor M betegner en kation, der er en positivt ladet ion, som kan være en metalion eller en organisk ion med valens n eller en proton, y betegner et helt tal større end 5, og z andrager mellem 0 og 40. Metalkationen M er fortrinsvis en alkalimetal- eller jordalkalimetalion, fortrinsvis natrium- eller kaliumioner. De organiske kationer kan gengives med formlen $R^1R^2R^3R^4N^+$ eller kan betragtes som en ion afledt fra aminen $R^1R^2R^3N$, diaminen $R^1R^2N(CH_2)_xNR^3R^4$ eller pyrrolidin, hvor R^1, R^2, R^3 og R^4 kan være H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 eller $-CH_2CH_2OH$, og x betegner 2, 3, 4, 5 eller 6. ZSM-varieteten af zeolitter, f.eks. ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11. ZSM-12 og ZSM-35 kan anvendes, og disse er beskrevet i et antal publikationer omfattende US-patentskrift nr. 3.970.544. Disse zeolitter fremstilles

sædvanligvis ud fra en kilde for siliciumdioxid, en kilde for aluminiumoxid, et alkalimetalhydroxid og en organisk nitrogenholdig kation. Zeolitten kan imidlertid også tilvejebringes direkte under anvendelse af en nitrogenholdig base i stedet for en kation, såsom en alkanolamin, f.eks. diethanolamin. Zeol itter fremstillet på denne måde er beskrevet i de europæiske patentansøgninger nr. 0002899 og 0002900.

Uafhængig af, hvilken fremgangsmåde, der anvendes til fremstilling af katalysatoren, kan mængden af gallium, der er til stede i katalysatormaterialet, variere f.eks. mellem 0,05 og 10 vægt% beregnet på den totale mængde aluminosilicat i katalysatormaterialet. Den med gallium udvekslede eller imprægnerede zeolit, der således fås, kan kombineres med en porøs matrix, f.eks. siliciumdioxid eller aliminiumoxid eller andre uorganiske materialer til forbedring af katalysatorens mekaniske styrke.

Katalysatormaterialet kan aktiveres før kontakt med det som udgangsmateriale tjenende carbonhydrid. Aktiveringen kan ske ved opvarmning af katalysatoren til en temperatur mellem 400 og 650°C, fortrinsvis mellem 500 og 600°C. Aktiveringen kan udføres i en atmosfære af hydrogen, luft eller en gas, som er indifferent under reaktionsbetingelserne, såsom nitrogen, men fortrinsvis i en oxygenholdig atmosfære. Aktiveringen kan ske i selve reaktoren før reaktionen. Katalysatormaterialet anvendes hensigtsmæssigt i fast leje, i bevægeligt leje eller i fluidiseret leje.

Det som udgangsmateriale tjenende carbonhydrid bringes derpå i dampfase i kontakt med katalysatormaterialet ved en temperatur mellem 580 og 750°C, fortrinsvis mellem 580 og 650°C i en indifferent atmosfære under fravær af oxygen. Den indifferente atmosfære kan tilvejebringes af en gas, som er indifferent under reaktionsbetingelserne, såsom ved destillation tilvejebragt nitrogen. Eventuelt ikke omsat ethan eller ethylen, som udvindes fra reaktionsprodukterne, kan tilbageføres til aromatiseringsreaktionen.

Opfindelsen illustreres nærmere under henvisning til nedenstående eksempler.

Eksempel 1-3

Den i disse eksempler anvendte katalysator blev fremstillet ved ionbytning af en zeolit med stort siliciumdioxidindhold, nemlig med et forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på 40:1, fremstillet i hydrogenformen, med kaliumnitratopløsning (0,05 g Ga/ml). Det tørre produkt blev blandet med en silicatbinder, tørret og sigtet til 12-30 BSS mesh. Den resulterende katalysator indeholdt 1,6 vægt% kalium og 29 vægt% af silicatbinderen. 200 ml af denne katalysator blev anbragt i en reaktor med fast leje, og der blev ledt luft over lejet ved 550°C i 2-3 timer. Derpå blev reaktoren skyllet med nitrogen i 0,5 timer til fjernelse af ethvert spor af luft. Derpå blev ethan ledt over katalysatoren.

De anvendte reaktionsbetingelser og de opnåede resultater fremgår af tabellerne 1 og 2 nedenfor.

Tabel 1

Aromatisering af ethan

Ga/zeolit med stort siliciumdioxidindhold ved 1 bar.

Eksempel nr.	Reaktionstemperatur (°C)	Omdannelse af ethan (%)	Udbytter (vægt%)	
			Ethylen	Aromater
1	585	29,3	3,2	17,3
2	627	51,8	22,9	17,2
3	653	41,3	12,9	16,9

Tabel 2

Produktfordeling ved aromatisering af ethan.

Benzen	30,2 vægt%
Toluen	41,8 vægt%
C_8-carbonhydrider	9,0 vægt%
C_9-carbonhydrider	5,0 vægt%
Polycycliske aromater	13,9 vægt%

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af aromatiske carbonhydrider, ved hvilken et carbonhydrid-råmateriale bringes i kontakt med et katalysatormateriale omfattende aluminiumsilicat, hvorpå der er afsat gallium, og/eller et aluminiumsilicat, hvori kationer er udvekslet med galliumioner, idet aluminiumsilicaterne har et molforhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid på mindst 5:1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes carbonhydrid-råmateriale, som indeholder mindst 70 vægt% C_2-carbonhydrider, og at nævnte kontakt foretages ved en temperatur i området fra 580 til 750°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at udgangsmaterialet indeholder mindst 80 vægt% C_2-carbonhydrider.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at C_2-carbonhydridet i udgangsmaterialet er udvalgt blandt ethan, ethylen og blandinger deraf.