

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156267 B

(21) Patentansøgning nr.: 3735/81

(51) Int.Cl.⁴ B 01 J 29/22

(22) Indleveringsdag: 24 aug 1981

C 07 C 5/27

(41) Alm. tilgængelig: 27 feb 1982

(44) Fremlagt: 24 jul 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 aug 1980 NL 8004797

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylantlaan 30; Haag, NL

(72) Opfinder: Gerrit Jan Den *Otter; NL

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde ved fremstilling af en katalysator til isomerisation af normale paraffiner

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3735-81

Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator til isomerisation af normale paraffiner.

Fremstilling af en katalysator egnet til isomerisation af normale paraffiner sker ved at man blander (1) et amorft materiale bestående i det væsentlige af et eller flere oxyder af metallerne af gruppe II, III og IV hvorpå der er afsat et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII, og (2) mordenit som er behandlet med en opløsning fremstillet ved inkorporering af kalium- og/eller natriumioner i en vandig syreopløsning med en normalitet på mindst 0,3 og højst 3,0 i g/l på mindst 10 gange den vandige syreopløsnings normalitet og derpå med en vandig opløsning af en ammoniumforbindelse, hvorpå blandingen formes under højest tryk.

Katalysatoren får høj trykstyrke og bevarer den forbedring af isomerisationsaktiviteten som skyldes inkorporering af alkalimetal i syreopløsningen, men som ellers går tabt ved totrinsbehandlingen, når ædelmetallet som ved kendt teknik afsættes på mordenittet før blandingen med metaloxyderne.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art ved fremstilling af en katalysator der egner sig til anvendelse ved isomerisation af normale paraffiner.

5 Katalysatorer som er fremstillet ved afsætning af et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII på mordenit har høj aktivitet og selektivitet til isomerisation af normale paraffiner. For at fremstille egnede katalysatorer til dette formål skal de udskiftelige metal-kationer, der oprindel-

10 lig er til stede i mordenittet, udskiftes næsten fuldstændigt med hydrogenioner. Denne udskiftning kan udføres ved behandling af mordenittet med en vandig opløsning af en syre eller ved behandling af mordenittet med en vandig opløsning af en ammoniumforbindelse, efterfulgt af kalcinering.

15 Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2500072 er det kendt at katalysatorer fremstillet ved afsætning af et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII på mordenit - der i forvejen var blevet behandlet med en opløsning tilberedt ved inkorporering af kalium- og/eller natriumioner i en

20 vandig syreopløsning med en normalitet på 0,5-3,0 i en mængde som udtrykt i g/l var mindst 10 gange normaliteten af den vandige syreopløsning og derefter behandlet med en vandig opløsning af en ammoniumforbindelse - havde større aktivitet med hensyn til isomerisation af normale paraffiner end katalysatorer der var fremstillet ved afsætning af

25 et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII på mordenit som var blevet behandlet enten med en vandig opløsning af en syre eller med en vandig opløsning af en ammoniumforbindelse.

30 Ud fra det katalysator-grundmateriale, der vindes på den ovenfor beskrevne måde, kan der fremstilles katalysatorpartikler ved formning under højt tryk. For at give disse katalysatorpartikler tilstrækkelig trykstyrke til anvendelse i teknisk målestok, er det almindelig praksis at blande

35 katalysator-grundmaterialet omhyggeligt med et amorft bindermateriale der i det væsentlige består af et eller flere oxy-

der af metallerne af grupperne II, III og IV før man underkaster det formning under højt tryk.

Det er kendt fra britisk patentskrift nr. 1379257 at afsætte et ædelmetal af gruppe VIII på en bærer før det således dannede materiale blandes med mordenit. I dette tilfælde forbehandles mordenittet ikke som ved den foreliggende fremgangsmåde.

Det har tidligere vist sig at den forbedrede aktivitet til isomerisation af normale paraffiner, der var blevet opnået ved udskiftning af den klassiske ettrinsbehandling af mordenittet med totrinsbehandling, under anvendelse af en syreopløsning hvori der ikke var blevet inkorporeret nogen alkalimetallioner, bevares fuldstændigt når katalysator-grundmaterialet blandes omhyggeligt med et amorft bindermateriale og formes under højt tryk. Det blev antaget at dette også ville gælde den yderligere forbedring der opnås ved inkorporering af alkalimetallioner i den vandige syreopløsning. Denne antagelse viste sig imidlertid at være ukorrekt. Det viste sig eksperimentelt at hvis det mordenit, der er til stede i katalysator-grundmaterialet havde været underkastet totrinsbehandlingen under anvendelse af en vandig syreopløsning hvori der var blevet inkorporeret alkalimetallioner, så gik den yderligere forbedring, der var opnået ved inkorporering af alkalimetallioner i den vandige syreopløsning, fuldstændig tabt når katalysator-grundmaterialet blandedes med et amorft bindermateriale og formedes under højt tryk. Det ville være ønskeligt at kunne fremstille katalysatorpartikler med tilstrækkelig trykstyrke til anvendelse i teknisk målestok under samtidig bibeholdelse af den tidligere etablerede optimale egnethed til isomerisation af normale paraffiner, en egnethed der opnås ved at mordenittet underkastes totrinsbehandlingen under anvendelse af en vandig opløsning af en syre hvori der er blevet inkorporeret alkalimetallioner.

Det har nu vist sig at sådanne katalysatorpartikler kan fremstilles ved afsætning af ædelmetallerne af gruppe VIII ikke som sædvanligt på det behandlede mordenit, men på

det amorfte bindermateriale der i det væsentlige består af et eller flere oxyder af metaller af grupperne II, III og IV. Ved omhyggeligt at sammenblande det behandlede mordenit og det amorfte bindemateriale, der indeholder ædelmetallet af gruppe VIII, og formning af den således vundne blanding under højt tryk, kan der fremstilles katalysatorer som virkelig tilfredsstillende de to ovennævnte fordringer.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er derfor ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

Som syre i nævnte vandige syreopløsning kan der bruges både organiske og uorganiske syrer. Det foretrækkes at bruge saltsyre. Den foretrukne normalitet af den vandige syreopløsning er mellem 1,0 og 2,0. Til inkorporering af kalium- og/eller natriumioner i den vandige syreopløsning kan der bruges både organiske og uorganiske salte. Meget værdifulde resultater kan opnås ved at behandlingen udføres med den vandige syreopløsning hvori kalium- og/eller natriumioner er inkorporeret (også betegnet syrebehandling) med en vandig opløsning af en eller flere syrer, hvilken opløsning er mættet med et eller flere kalium- og/eller natriumsalte. Til syrebehandlingen foretrækkes det at bruge en vandig syreopløsning indeholdende natriumioner. Det foretrækkes desuden at bruge kalium- og/eller natriumsalte afledet af samme syre som den der bruges til syrebehandlingen. Syrebehandlingen udføres fortrinsvis ved forhøjet temperatur, navnlig nær den vandige syreopløsnings kogepunkt.

Til behandling af mordenittet med en vandig opløsning af en ammoniumforbindelse kan der bruges både organiske og uorganiske ammoniumforbindelser. Med betegnelsen ammoniumforbindelse menes her en hvilken som helst forbindelse der er i stand til at danne ammoniumioner. Det foretrækkes at bruge simple uorganiske ammoniumforbindelser, navnlig ammoniumnitrat. Den foretrukne molaritet af den vandige opløsning af ammoniumforbindelsen er 0,1-10. Behandlingen med den vandige opløsning af en ammoniumforbindelse kan udføres ved stuetemperatur eller ved forhøjet temperatur.

Den tid der behøves til hver af behandlingerne afhænger af koncentration, temperatur og grad af kontakt. Som regel bør enhver af behandlingerne fortsætte i mindst 30 minutter og fortrinsvis ca. 1 time. Det kan være fordelagtigt at gentage syrebehandlingen eller behandlingen med en ammoniumforbindelse, eller endog begge behandlingerne, flere gange. Det foretrækkes at gentage eller fortsætte behandlingen med den vandige opløsning af en ammoniumforbindelse indtil mordenittet ikke afgiver alkalimetall i mængder der kan konstateres ved analyse.

Efter behandlingen med en ammoniumforbindelse er mordenittet i ammonium-formen. Ved kalcinering af ammoniummordenit fjernes nitrogenatomer, der inkorporeres ved behandlingen, og der vindes mordenit i hydrogenformen. Omdannelse af ammoniummordenit til hydrogenformen kan finde sted før eller efter sammenblanding med det amorfe materiale som indeholder ædelmetal af gruppe VIII.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen blandes det behandlede mordenit med et amorft materiale bestående i det væsentlige af et eller flere oxyder af grundstoffer af grupperne II, III og IV, på hvilket eller hvilke der er blevet afsat et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII. Eksempler på oxyder der er egnede til brug som bærere for ædelmetaller af gruppe VIII er aluminiumoxyd, siliciumdioxid, magnesiumoxyd, zirkoniumoxyd og boroxyd. Det foretrækkes at bruge aluminiumoxyd. Ædelmetallerne af gruppe VIII, der kan være til stede på oxydet eller oxyderne af grundstoffer af grupperne II, III og IV er platin, palladium, rodium, rutenium, iridium og osmium, og blandt disse er platin det foretrukne metal. Katalysatoren kan indeholde to eller flere ædelmetaller af gruppe VIII. Den mængde ædelmetal af gruppe VIII, der er til stede i den færdige katalysator, er fortrinsvis 0,01-5 vægt% og navnlig 0,1-1,5 vægt%. Den færdige katalysator indeholder fortrinsvis 5-50 vægt% amorft materiale som indeholder ædelmetal af gruppe VIII. Ædelmetallerne af gruppe VIII afsættes fortrinsvis på oxyderne ved imprægnering. Formningen ved højt tryk kan fx udføres ved tablettering eller ekstrudering.

Katalysatorer fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er meget egnede til isomerisering af normale paraffiner i nærværelse af hydrogen. De normale paraffiner som underkastes isomerisationsbehandlingen indeholder fortrinsvis 4-10 og navnlig 4-7 kulstofatomer pr. molekyle. Isomerisationen af de ovennævnte lavmolekylære normale paraffiner i nærværelse af hydrogen udføres sædvanligvis ved en temperatur på 150-300°C, ved et tryk på 3-50 bar, en rumhastighed, regnet på H-mordenit, på 0,5-10 kg.kg⁻¹.h⁻¹ og et molforhold hydrogen til fødemateriale på 0,5:1 til 10:1. Isomerisationen udføres fortrinsvis under følgende betingelser: en temperatur på 230-280°C, et tryk på 10-40 bar og en rumhastighed baseret på H-mordenit på 1,0-5,0 kg.kg⁻¹.h⁻¹.

Isomerisationen af lavmolekylære normale paraffiner er en værdifuld fremgangsmåde til kvalitetsforbedring af lette benzinfraktioner såsom tops vundet ved straight-run destillation. I sammenligning med isoparaffiner med det samme antal kulstofatomer har normale paraffiner lavt oktantal; deres tilstedeværelse i lette benzinfraktioner er derfor uønsket. Ved omdannelse af de i fraktionerne tilstedeværende normale paraffiner til isoparaffiner forøges oktantalet. Isoparaffiner, der også er til stede i disse benzinfraktioner, kan fjernes fra disse før isomerisationen, fx ved destillation eller ved hjælp af molekylsigtematerialer. Da isomerisation af normale paraffiner er en ligevægtsreaktion, indeholder det produkt som forlader isomerisationsreaktoren stadig en vis mængde uomdannede paraffiner. Disse paraffiner kan skilles fra isomerisationsproduktet, fx ved destillation eller ved hjælp af molekylsigtematerialer, og recirkuleres til isomerisationsprocessen. Det er også muligt at sætte isomerisationsproduktet til den oprindelige blanding af normale og isoparaffiner for at fjerne isoparaffinerne fra denne blanding, fx ved destillation eller ved hjælp af molekylsigtematerialer, og isomerisere den tilbageværende blanding af normale paraffiner i overensstemmelse med opfindelsen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det følgende belyses nærmere ved et udførelseseksempel.

Eksempel

I undersøgelsen indgik der fem katalysatorer som var fremstillet som følger:

Katalysator 1

5 En blanding af 20 g natriummordenit og 200 ml 1,5N
HCl kogtes under tilbagesvaling i 1 time. Det faste materia-
le frafiltreredes og vaskedes med vand. Derefter kogtes det
faste materiale under tilbagesvaling i 1 time med 200
ml af en 1,0 molær opløsning af NH_4NO_3 . Denne behandling
10 med NH_4NO_3 gentoges to gange, begge gange med en frisk op-
løsning af NH_4NO_3 . Efter hver behandling frafiltreredes det
faste materiale og vaskedes med vand. Til sidst afsattes
der platin på det på denne måde vundne NH_4 -mordenit ved be-
handling deraf med en vandig opløsning af en platinforbin-
15 delse. Det faste materiale frafiltreredes og tørredes ved
 120°C . Det på denne måde vundne Pt/ NH_4 -mordenit tabletteredes
ved et tryk på 50 ton og formaledes. Fra det malede materia-
le fraskiltes en fraktion med partikeldiameter mellem 0,2
og 0,6 mm ved sigtning. Denne sigtefraktion omdannedes til
20 katalysator 1 ved kalcinering ved 500°C .

Katalysator 2

Katalysatoren fremstilledes i hovedsagen på samme
måde som katalysator 1, men med den forskel at Pt/ NH_4 -morde-
nittet i dette tilfælde blandedes grundigt med pulveriseret
25 aluminiumoxyd i et vægtforhold på 4:1 før pelleteringen.

Katalysator 3

Denne katalysator fremstilledes i hovedsagen på samme
måde som katalysator 1, men med den forskel at der i dette
tilfælde anvendtes 1,5N HCl hvortil der var sat 400 g NaCl/l.

30 Katalysator 4

Denne katalysator fremstilledes i hovedsagen på samme
måde som katalysator 3, men med den forskel at Pt/ NH_4 -morde-
nittet i dette tilfælde blandedes grundigt i vægtforholdet

4:1 med samme aluminiumoxydpulver som anvendtes ved fremstilling af katalysatoren 2, før tabletteringen fandt sted.

Katalysator 5

Et Pt/aluminiumoxyd-blandingsprodukt indeholdende
5 1,2 vægtdele platin pr. 100 vægtdele aluminiumoxyd fremstilles ved behandling af det samme aluminiumoxydpulver, der var anvendt ved fremstilling af katalysatorerne nr. 2 og 4, med en vandig opløsning af en platinforbindelse, efterfulgt af tørring og af kalcinering deraf ved 500°C. NH₄-
10 mordenit, vundet som mellemprodukt ved fremstilling af katalysatorerne nr. 3 og 4, tørredes ved 120°C og blandedes omhyggeligt i vægtforholdet 4:1 med ovennævnte Pt/aluminiumoxyd-blandingsprodukt. Blandingen tabletteredes ved et tryk på 50 ton og formalede. Af det malede materiale fraskiltes
15 ved sigtning en fraktion med partikeldiameter mellem 0,2 og 0,6 mm. Denne sigtefraktion omdannedes til katalysator 5 ved kalcinering ved 500°C.

Isomerisationsforsøg

De foran beskrevne fem katalysatorer, alle indeholdende 0,3 vægtdele platin pr. 100 vægtdele H-mordenit, anvendtes til isomerisation af n-pentan. Isomerisationen udføres under følgende betingelser:

Temperatur:	250°C
Tryk:	30 bar
25 Rumhastighed, regnet på H-mordenit:	2 kg.kg ⁻¹ .h ⁻¹
Molforhold H ₂ /fødemateriale:	1,25
Forsøgets varighed:	25 timer

30 Resultaterne af disse forsøg fremgår af nedenstående tabel. De procentuelle vægtmængder isopentan i produktet er gennemsnittet mellem forsøgstiderne 10 og 25 timer.

Tabel I

Forsøg nr.	Katalysator nr.	Vægt% isopentan i produktet	Trykstyr- ke, MPa
1	1	64,1	<0,5
5 2	2	64,0	1,4
3	3	67,3	<0,5
4	4	63,5	1,4
5	5	66,9	1,4

Blandt forsøgene 1-5 er kun nr. 5 udført med en katalysator fremstillet i overensstemmelse med opfindelsen. De andre forsøg er uden for opfindelsens rammer og er kun medtaget her til sammenligning.

Trykstyrken af de fem katalysatorer er også vist i tabel I.

Det ses at katalysator nr. 5, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har væsentligt bedre trykstyrke end katalysator nr. 5, der var fremstillet i henhold til ovennævnte tyske offentliggørelsesskrift nr. 2500072.

Ved sammenligning af de viste værdier for trykstyrken med de data for isopentandannelse, som også er vist i tabel I, ses det at katalysator nr. 5 forener høj isomerisationsaktivitet med høj trykstyrke og dermed har den bedste kombination af egenskaber.

Sammenligning af resultaterne af forsøg nr. 1 og 2 viser at blanding af Pt/H-mordenittet med Al_2O_3 -binderen før formning under højt tryk ikke har nogen indflydelse på de færdige katalysatorpartiklers opførsel.

Sammenligning af resultaterne af forsøgene nr. 3 og 4 viser at forbedringen i H-mordenits opførsel som resultat af inkorporering af natriumioner i syreopløsning går fuldstændigt tabt når Pt/H-mordenittet blandes med Al_2O_3 -binderen forud for formningen under højt tryk.

Resultatet af forsøg nr. 5 viser at man ved fremstilling af katalysatorpartikler i henhold til den foreliggende opfindelse opnår at den forbedring i H-mordenittets opførsel som resultat af inkorporering af natriumioner i

syreopløsningen bevares fuldt ud i de færdige katalysator-partikler.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde ved fremstilling af en katalysator egnet til isomerisation af normale paraffiner, ved hvilken mordenit behandles med en opløsning fremstillet ved inkorporering af kalium- og/eller natriumioner i en vandig syreopløsning med en normalitet på mindst 0,5 og højst 3,0 og i en mængde der, udtrykt som g/l, er mindst 10 gange så stor som den vandige syreopløsnings normalitet, hvorpå mordenittet behandles med en vandig opløsning af en ammoniumforbindelse og det således behandlede mordenit blandes med (a) et amorft materiale i det væsentlige bestående af et eller flere oxyder af metallerne af gruppe II, III og IV, og (b) et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII og/eller forbindelser deraf, hvorefter den således dannede blanding underkastes formning under højt tryk, k e n d e t e g n e t ved at et eller flere ædelmetaller af gruppe VIII og/eller forbindelser deraf afsættes på det amorf materiale, og at det således opnåede materiale blandes med det med en syreopløsning og en ammoniumforbindelse behandlede mordenit.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at syrebehandlingen udføres ved forhøjet temperatur med en vandig saltsyreopløsning med en normalitet mellem 1,0 og 2,0, hvilken opløsning er mættet med natriumklorid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at behandlingen med ammoniumforbindelsen udføres med en vandig opløsning af ammoniumnitrat med en molaritet på 0,1-10.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved at der som oxyd af et metal af gruppe II, III eller IV anvendes aluminiumoxyd.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved at der som ædelmetal af gruppe VIII, der afsættes på det amorf materiale, anvendes platin.

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved at ædelmetallet af gruppe VIII anvendes i en mængde på 0,1-1,5 vægt% af den færdige katalysator.

- 5 7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved at den færdige katalysator indeholder 5-50 vægt% amorft materiale hvorpå der er afsat ædelmetal af gruppe VIII.

10

15

20

25

30

35