

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 883836 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **883836**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01J 23/96
B01J 29/38
C10G 35/085**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.12.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.08.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.08.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **15.12.1987 PCT/US1987/003333**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

19.12.1986 US 944403 29.06.1987 US 067920

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Chevron Research and Technology Company, P.O. Box 7141, San Francisco, Cal. 94120-7141,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Mohr, Donald H., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä monofunktionaalisen suurihuokoisen zeoliittikatalysaattorin, jolla on suuri selektiivisyys parafiinien
dehydro sykloisoinnissa, rege neroimiseksi.**

**Förfarande för regenerering av en monofunktionell storporig zeolitkata lysator med stor selektivitet vid dehydrocyklisering av
paraffiner.**

Menetelmä monofunktionaalisen suurihuokoisen zeoliittikatalyysaattorin, jolla on suuri selektiivisyys parafiinien dehydro syklistoisoinnissa, regeneroimiseksi

5 Keksinnön kenttä

Tämä keksintö koskee kontaminoituneiden katalyysaattoreiden regenerointia. Tarkemmin määriteltynä tämä hakemus liittyy suurihuokoisten zeoliittikatalyysaattoreiden regenerointiin.

10 Keksinnön tausta

Jäljempänä kuvattu keksintö koskee menetelmää suurihuokoisten zeoliittikatalyysaattoreiden, jotka sisältävät ryhmään VIII kuuluvaa metallia ja joita käytetään maaöljyperäisten raaka-aineiden reformoinnissa, regeneroimiseksi. Sellaisista katalyysaattoreista on muutaman viime vuoden aikana tullut huomattavan kiinnostuksen kohde pääasiassa siksi, että niillä on odottamattoman suuri selektiivisyys parafiinien dehydro syklistoisoinnissa aromaattisten yhdisteiden valmistamiseksi matalapainereformointiolosuhteissa. Sellaisen katalyysaattoreiden on kuitenkin havaittu myös olevan herkkiä määrätyn tyyppiselle kontaminoitumiselle. Niinpä tarvitaan kiireellisesti regenerointimenetelmä näitä katalyysaattoreita varten.

Reformoinni aikana tavanomaiset katalyysaattorit deaktivoituvat katalysoivan metallin fysikaalisessa tilassa tapahtuvien muutosten ja katalyysaattorin pinnalle tapahtuvan hiilimateriaalin [kuten koksini] (=hiilikarsta) kerääntymisen vaikutuksesta. Deaktivoitumisen tapahtuessa yleinen käytäntö on regeneroida katalyysaattori. US-patenttijulkaisussa 3 496 096, joka patentti on myönnetty 17. helmikuuta 1970 Kluksdahlille, kuvataan platina-reniumkatalyysaattorille soveltuvaa menetelmää katalyysaattorin regeneroimiseksi. Menetelmä käsittää kolme vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa katalyysaattori saatetaan kosketuksiin happea sisältävän kaasun kanssa 427°C:ta (800 °F) alemmassa lämpöti-

lassa, mikä polttaa koksia pois katalysaattorin pinnalta. Toisessa vaiheessa katalysaattori saatetaan taas kosketuksiin happea sisältävän kaasun ja halogenidin kanssa, mutta tällä kertaa lämpötila on 427°C :n (800°F) ja 482°C :n (900 $^{\circ}\text{F}$) välillä. Viimeisessä vaiheessa katalysaattori saatetaan kosketuksiin kaasun, jonka happipitoisuus on suurempi, ja halogenidin kanssa mutta yli 482°C :n (900 $^{\circ}\text{F}$) lämpötilassa. Regeneroitu katalysaattori saadaan sitten kosketuksiin vetyä sisältävän kaasun kanssa hapettuneen platinan ja reniumin valenssitilan (hapetusasteen) alentamiseksi. Sellaiset regenerointimenetelmät kuin tämä ovat tulleet tällä alalla tunnetuiksi oksikloorausmenetelminä (tutustukaa myös US-patenttijulkaisuun 3 776 640, joka patentti on myönnetty 4. joulukuuta 1973 Moravecille et al. ja jossa patenttijulkaisussa kuvataan samankaltaista menetelmää koksia poistamiseksi). Yksi niiden päämääristä on dispergoida reformoinnin tai koksia palamisen aikana muodostuvat platina-agglomeraatit uudelleen.

US-patenttijulkaisussa 4 493 901, joka patentti on myönnetty 15. tammikuuta 1985 Bernardille et al., on esitetty regenerointimenetelmä koksia deaktivoimaa zeoliittireformointikatalysaattoria varten. Patentin haltijat käyttävät hydratointivaihetta, joka seuraa koksipolttovaiheen ja oksikloorausvaiheen jälkeen. Hydrausvaihe toteutetaan niin, että katalysaattori saatetaan samalla kosketuksiin viileän ilman kanssa, oksikloorausvaiheen jälkeen. Patentin haltijat lisäävät jäähdyttävään ilmaan noin 10 p-% vettä.

EP-hakemusjulkaisussa 0 142 352, joka hakemus jätettiin 9. marraskuuta 1984, on kuvattu yleisesti regenerointimenetelmää, joka soveltuu deaktivoituneille L-zeoliittikatalysaattoreille. Sen deaktivoitumisen, jota varten esitetty menetelmä on tarkoitettu, aiheuttavat koksia kerrostuminen ja platina-agglomeroituminen. Patentin hakijat käyttävät koksipolttovaihetta ja oksikloorausvaihetta. Yritettäessä soveltaa kyseisessä EP-hakemusjulkaisussa pää-

piirteittäin esitettyjä uudelleendispergointimenettelyjä katalyysaattoreihin, jotka sisältävät sideainetta, kuten esimerkiksi silikaa tai alumiinioksidia, regeneroidun katalyysaattorin aktiivisuus on kuitenkin huomattavasti
 5 pienempi kuin tuoreen katalyysaattorin.

Myös rikki saattaa aiheuttaa katalyysaattorin deaktiivoitumista. Tämä on suurihuokoisten zeoliittikatalyysaattoreiden, jotka sisältävät ryhmään VIII kuuluvaa metallia, erityisongelma. Tutustukaa US-patenttijulkaisuun
 10 4 456 527, joka patentti on myönnetty 26. kesäkuuta 1984 Bussille et al.

Niinpä kaitavaan vielä menetelmää, jolla pystytään palauttamaan sellaisten epäorgaanista sideainetta sisältävien suurihuokoisten zeoliittikatalyysaattoreiden aktiivisuus, jotka platina-agglomeraattien muodostuminen on
 15 täydellisesti tai osaksi deaktivoitunut. Tämän tarpeen on nyt tyydyttänyt keksintö, josta on esitetty yhteen-veto ja yksityiskohtainen selostus alla.

Yhteen veto keksinnöstä

Tämä keksintö koskee menetelmää L-zeoliittia ja epäorgaanista oksidisideainetta sisältävällä katalyysaattorilla olevan platinan dispergoimiseksi uudelleen. Menetelmä käsittää (a) katalyysaattorin oksikloorauksen oksiklooraavissa olosuhteissa; (b) katalyysaattorin saattamisen kosketuksiin inertin kaasun kanssa; ja (c) katalyysaattorin saattamisen kosketuksiin kuivan vedyn kanssa. Katalyysaattori sisältää edullisesti sideaineena savea, alumiinioksidia, silikaa tai silika-alumiinioksidiyhdistelmää. Vetyvirta sisältää edullisesti alle 1000 ppm, vielä edullisemmin alle 500 ppm ja edullisimmin alle
 20 100 ppm, vettä. On myös edullista, että inertti kaasu on tyyppi, ja aika, jonka se on kosketuksissa katalyysaattorin kanssa, on edullisesti 10 minuutin ja 1 tunnin
 25 30 minuutin välillä.

Vielä edullisemmin menetelmä käsittää (a) katalysaattorin saattamisen kosketuksiin kaasun, joka sisältää 1-21 % hapea, 1-4 % vettä ja riittävän määrän klooriatomeja rajoissa 4:1 - 1000:1 olevan kloorin ja platinan suhteen saavuttamiseksi, kanssa oksikloorausolosuhteissa; (b) katalysaattorin saattamisen 10 minuutin 1 $\frac{1}{2}$ tunnin välillä olevaksi ajaksi kosketuksiin typpeä sisältävän kaasun kanssa 454-510°C:n (850-950 °F) lämpötilassa kaasun virtausnopeuden ollessa 150-1500 GHSV; ja (c) katalysaattorin saattamisen kosketuksiin kaasun, joka sisältää vetyä ja alle 1000 ppm vettä, kanssa 427-510°C:n (800-950 °F) lämpötilassa kaasun virtausnopeuden ollessa 150-1500 GHSV.

Mitä muihin seikkoihin tulee, tämän keksinnön mukainen menetelmä perustuu havaintooni, että ryhmään VIII kuuluvaa metallia, epäorgaanista oksidisideainetta ja L-zeoliittia sisältävä katalysaattori pystytään regeneroimaan yllättävän suuren aktiivisuuden omaavaksi käyttämällä prosessin pelkistysvaiheessa suhteellisen lieviä olosuhteita. Nämä lievemmat olosuhteet sisältävät edullisesti suhteessa alemman lämpötilan käyttämisen pelkistysvaiheessa kuin tyypillisesti alalla aikaisemmin tunnetuissa menetelmissä sekä myös suurin piirtein kuivan vedyn käyttämisen tässä vaiheessa. Lisäksi olen todennut, että voidaan saavuttaa suurempi aktiivisuus, jos inerttikaasuhuuhdonta-aika on prosessissa rajoitettu.

Kaasujen virtausnopeudet ovat myös tärkeä osatekijä tämän keksinnön mukaisessa katalysaattorinregenerointimenetelmässä. Olen todennut, että kaasujen virtausnopeudet prosessin vaiheissa (a), (b) ja (c) tulisi pitää suhteellisen korkealla tasolla, jolla katalysaattorille saadaan palautetuksi suuri aktiivisuus. Mikäli virtausnopeus vaiheissa (a), (b) tai (c) on pieni, niin kontaktiaikaa edullisesti pidennetään suuren aktiivisuuden saavuttamiseksi regeneroinnissa.

Yksityiskohtainen selostus keksinnöstä

Seuraavassa käsitellään tätä keksintöä yksityiskoh-
taiseemmin.

Monofunktionaaliset suurihuukoiset zeoliittikataly-
saattorit

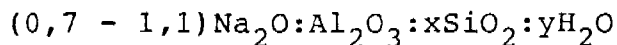
Kuten yhteenveto-osassa on selitetty, tämä keksintö
koskee menetelmää suurihuukoisten zeoliittikatalysaatto-
reiden regeneroimiseksi. Tästä eteenpäin suurihuukoisia
zeoliittikatalysaattoreita nimitetään yksinkertaisesti
"katalysaattoreiksi". Nämä katalysaattorit koostuvat
yleisesti suurihuukoisesta zeoliitista ja ryhmään VIII
kuuluvasta metallista (kuten jalometallista tai, tarkem-
min sanottuna, platinasta); zeoliitti sisältää edullises-
ti myös joko ryhmään IA tai IIA kuuluvaa metallia. Edul-
lisesti suurihuukoinen zeoliitti on L-zeoliitti.

Suurihuukoiset zeoliitit määritellään zeoliiteiksi,
joiden huokosten tehollinen läpimitta on 6-15 Å. Suurihu-
koisista zeoliiteista, jotka on havaittu käyttökelpoisik-
si sovellettaessa tätä keksintöä käytännössä, tärkeimpiä
ovat tyyppiä L oleva zeoliitti, zeoliitti X ja zeoliit-
ti Y, ja niiden näennäinen huokoskoko on 7-9 Å:n suuruus-
luokkaa.

Tyyppiä L olevan zeoliitin koostumus oksidien moo-
lisuhteina ilmaistuna voidaan esittää seuraavasti:

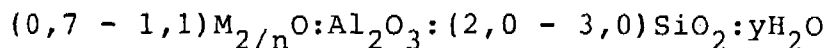
$(0,9 - 1,3)M_{2/n}O:Al_2O_3:(5,2 - 6,9)SiO_2:yH_2O$
jossa M tarkoittaa kationia, n on M:n valenssi ja y:llä
voi olla mikä tahansa arvo nollasta 9:ään. Zeoliitti L:ä,
sen röntgendiffraktiokäyrää ja ominaisuuksia sekä menetel-
mää sen valmistamiseksi kuvataan yksityiskohtaisesti US-pa-
tenttijulkaisussa 3 216 789, joka mainitaan täten kokonai-
suudessaan viitteenä. Tosiasiallinen kaava voi vaihdella
kiderakenteen muuttumatta; piin ja alumiinin moolisuhde
(Si:Al) voi esimeriksi vaihdella 1,5:stä 3,5:een.

Zeoliitti Y:n kemiallinen kaava oksidimoolina il-
maistuna voidaan kirjoittaa seuraavaan muotoon:



jossa x on jokin arvo 3:sta 6:een ja y voi olla arvoltaan jopa noin 9. Zeoliitti Y:llä on sille karakteristinen röntgendiffraktiokäyrä, jota voidaan käyttää identifiointiin yhdessä edellä esitetyn kaavan kanssa. Zeoliitti Y:tä kuvataan yksityiskohtaisemmin US-patenttijulkaisussa 3 130 007. Kyseinen patenttijulkaisu mainitaan täten kokonaisuudessaan viitteenä zeoliitin osoittamiseksi tässä keksinnössä käyttökelpoiseksi.

Zeoliitti X on synteettinen kiteinen zeoliittimolekyyli-
liseula, joka voidaan esittää seuraavan kaavan avulla:



jossa M on metalli, erityisesti alkali- tai maa-alkalimetalli, n on M:n valenssi ja y:llä voi olla mikä tahansa arvo aina noin 8:aan saakka M:n laadusta ja kiteisen zeoliitin hydratoitumisasteesta riippuen. Zeoliitti X:ä, sen röntgendiffraktiokäyrää ja ominaisuuksia sekä menetelmää sen valmistamiseksi kuvataan yksityiskohtaisesti US-patenttijulkaisussa 2 882 244. Kyseinen patenttijulkaisu mainitaan täten kokonaisuudessaan viitteenä zeoliitin osoittamiseksi tässä keksinnössä käyttökelpoiseksi.

Nämä zeoliitit sisältävät vaihdettavissa olevia kationeja. Tavalliset kationit, jotka soveltuvat tämän keksinnön mukaisiin katalyysaattoreihin, kuuluvat ryhmiin IA (alkalimetallit) ja IIA (maa-alkalimetallit). Ryhmää IA, alkalimetalleja, käytettäessä natrium, kalium, litium, rubidium tai cesium on edullinen. Ryhmää IIA, maa-alkalimetalleja, käytettäessä joko barium, kalsium tai strontium on edullinen. Maa-alkalimetalli voidaan säilyttää zeoliittiin synteessin, impregnoinnin tai ioninvaihdon avulla.

Tämän keksinnön mukaisessa regenerointimenetelmässä on tärkeätä, että keksinnön mukaiset katalyysaattorit sisältävät yhtä tai useampaa ryhmään VIII kuuluvaa metallia, esimerkiksi ruteniumia, rodiumia, palladiumia, iridiumia tai platinaa. Edullisia ryhmän VIII metalleja ovat

iridium, palladium ja erityisesti platina. (Kun tässä keksinnössä puhutaan jostakin määrätystä ryhmään VIII kuuluvasta metallista, kuten platinasta, sitä käytetään ryhmän edustajana). Platinan edullinen määrä (prosentteina) katalysaattorissa on 0,1 - 5 % alarajan vastatessa katalysaattorin pienintä käytännöllistä aktiivisuutta ja ylärajan karkeasti arvioiden platinan suurinta mahdollista käyttöä.

Ryhmän VIII metallit sisällytetään suurihuokoiseen zeoliittiin synteessin tai sopivan suolan vesiliuoksessa suoritettavan impregnoinnin tai ioninvaihdon aikana. Mikäli suurihuokoiseen zeoliittiin halutaan sisällyttää kahta ryhmään VIII kuuluvaa metallia, toimenpiteet voidaan toteuttaa samanaikaisesti tai perätysten.

Esimerkiksi platina voidaan sisällyttää zeoliittiin impregnoimalla se tetrammiiniplatina(II)nitraatin $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, tetrammiiniplatina (II)kloridin $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ tai dinitrodiaminoplatinan $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ vesiliuoksella. Ioninvaihtoprosessissa platina voidaan tuoda zeoliittiin kationisia platinakomplekseja, kuten tetrammiiniplatina(II)nitraattia, käyttäen.

Sideaineen mukanaolo on tärkeätä tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä. Matriksina käytetään jotakin epäorgaanista oksidia suurihuokoisen zeoliitin sitomiseksi. Tämä sideaine voi olla luonnollinen tai synteettisesti tuotettu epäorgaaninen oksidi tai epäorgaanisten oksidien yhdistelmä. Tyypillisiä epäorgaanisia oksidisideaineita, joita voidaan käyttää, ovat savet, alumiinioksidi, silika ja niiden seokset. Edullisia sideaineita ovat alumiinioksidi, silika ja niiden seokset. Sideaineen happamiin asemiin vaihdetaan edullisesti kartioneja, jotka eivät aiheuta voimakasta happamuutta (kuten natrium, kalium, rubidium, cesium, kalsium, strontium tai barium).

Halutun metallin tai haluttujen metallien sisällyttämisen jälkeen katalysaattori tulisi kalsinoida ilmassa ja pelkistää sitten vedyssä. Katalysaattorin vedessäliotusaika

voi olla rajoitettu, ja se voidaan kalsinoida myös höyry-ilmaseoksessa, kuten on erityisesti mainittu US-patenttijulkaisussa 4 608 356, joka patentti on myönnetty 26. elokuuta 1986 Bussille et al. ja joka julkaisu mainitaan täten kokonaisuudessaan viitteenä. Tässä vaiheessa katalysaattori on valmis käytettäväksi dehydro sykli sointiprosessissa.

Tämän keksinnön mukaista regenerointimenetelmää voidaan soveltaa suulakepuristeiden, pillereiden, pellettien, rakeiden tai murtopalojen muodossa tai erilaisissa muissa erikoismuodoissa oleviin katalysaattoreihin. Katalysaattorit voivat deaktivoitua missä tahansa tavanomaista tyyppiä olevassa laitteessa, jota käytetään katalyyttisessä reformoinnissa.

Rikillä ja koksilla kontaminoituminen

Tämän keksinnön mukainen regenerointimenetelmä on välttämätön platinan agglomeroitumisen vuoksi, joka on tyyppillinen seuraus erilaisista kontaminaatiotyypeistä. Esimerkiksi rikki- ja koksikontaminaatiosta.

Näiden katalysaattoreiden herkkyys rikille on tunnettua US-patenttijulkaisun 4 456 527 (Buss et al.) perusteella, joka julkaisu mainitaan täten kokonaisuudessaan viitteenä. Rikillä kontaminoituminen alentaa nopeasti katalyyttistä aktiivisuutta reformointireaktioiden suhteen. Rikin poistamiseksi on suunniteltu erilaisia menetelmiä; tutustukaa esimerkiksi US-patenttihakemukseen 944 403, joka mainitaan täten kokonaisuudessaan viitteenä.

Myös koksi voi kontaminoida ja deaktivoida katalysaattorin, ja sitä voidaan kuvata yleisesti reformointiprosessin odotetuksi seuraukseksi. Hiilivedyt joutuvat kosketuksiin katalysaattorin kanssa ja dehydrautuvat, jotkut siinä määrin, että katalysaattorille jää ainoastaan koksia. Ajan kuluessa koksen kerrostuminen pakottaa säätämään prosessin olosuhteita tavoitteena olevan tietyn oktaaniluvun säilyttämiseksi. Tulee kuitenkin aika, jolloin prosessin olosuhteita ei voida enää säätää koksen kerrostumisen kom-

pensoimiseksi (hyvin samaan tapaan kuin rikkikontaminaatioissa). Tässä vaiheessa katalysaattori täytyy regeneroida sen aktiivisuuden palauttamiseksi.

Rikin ja koksen poisto

5 Koksin- ja rikinpoistoprosesseja käytetään tavallisesti ennen tämän keksinnön mukaista regenerointiprosessia. Tämä poisto käsittää ainakin jonkin tyyppisen hapetuksen. Kun rikki poistetaan US-patenttihakemuksessa 944 403 kuvatulla tavalla, platinahiukkasista muodostetaan tarkoituk-

10 sellisesti suuria agglomeraatteja. Tässä muodossa katalysaattori on täysin inaktiivinen reformointia ajatellen. Sen vuoksi platina on dispergoitava uudelleen katalysaattorin katalyyttisten ominaisuuksien palauttamiseksi.

 Vastaavasti, kun koksi poistetaan katalysaattorista

15 hapettamalla, muodostuu todennäköisesti platina-agglomeraatteja, ellei niitä jo esiinny itse reformointiprosessiin seurauksena. Tavallisesti perustana olevan oksikloorausprosessin edellä käytetään hapetusvaihetta koksen polttamiseksi pois katalysaattorista. Eräs edullinen esimerkki on seuraavanlainen: Katalysaattori saatetaan edullisesti kosketuksiin kaasun kanssa, joka sisältää 0,1 - 2,0 til-% happea

20 (tässä hakemuksessa kaasupitoisuudet ilmaistaan prosentteina kokonaistilavuudesta). Kaasun sisältäessä yli 0,5 % O₂:ta tulisi huolehtia katalysaattorin lämpötilan pitämisestä mahdollisimman alhaisena, kunnes hiilen taso on alentunut huomattavasti. Typeä tai jotakin muuta inerttiä kaasua on edullisesti mukana riittävästi muodostamaan loppuosa kaasusta. Lämpötila on edullisesti 260°C:n (500 °F) ja 427°C:n

25 (800 °F) välillä. Kaasun virtausnopeus on edullisesti 150 - 5000 GHSV, vielä edullisemmin 150 - 1500 GHSV. Paine on edullisesti 1-30 bar, vielä edullisemmin 1-10 bar. Vettä on edullisesti mukana 0-10 %. Katalysaattoria hapetetaan, kunnes riittävä määrä koksia on saatu poistetuksi. Aika voi olla edullisesti 15 minuutista 10 tuntiin, vielä edullisemmin

30 30 minuutista 5 tuntiin.

35

Koksin tai rikin poiston jälkeen platina-agglomeraattien keskimääräinen koko voi vaihdella 10 A:sta 300 A:iin (koksin tai rikin poistossa käytetyistä olosuhteista riippuen). Tätä kokoa olevat platina-agglomeraatit täytyy dispergoida uudelleen katalysaattorille noin 10 A:ä pienempien hiukkasten muodostamiseksi. Tämä on välttämätöntä, jos katalysaattorilla on tarkoitus olla merkittävää aktiivisuutta aromatisoinnin suhteen.

Oksiklooraus

Tämän keksinnön mukainen oksikloorausmenetelmä tarjoaa menetelmän ryhmän VIII metallin muodostamisen agglomeraattien dispergoimiseksi uudelleen oksikloorausprosessilla. Oksikloorausprosessi käsittää pohjimmiltaan katalysaattorin saattamisen kosketuksiin happea sisältävän kaasun kanssa ja kloridia sisältävän kaasun kanssa, mistä seuraavat huuhtonta tyypellä ja pelkistys. Prosessi käsittää kolme vaihetta.

Ensimmäisessä vaiheessa katalysaattori, joka sisältää platina-agglomeraatteja, saatetaan kosketuksiin ilman, veden ja kloridin tai klooriatomien seoksen kanssa. Happea on edullisesti mukana pitoisuutena, joka on yli 0,1 %, edullisesti 1-21 % kaasun kokonaismäärästä. Vettä on edullisesti mukana 0,1 - 10 %, viel edullisemmin 1-4 % ja edullisimmin 2-3 %. Kloridia tai klooriatomeja on edullisesti mukana riittävästi, jotta kloori- ja platina-atomien suhteeksi saavutetaan 4:1 - 1000:1, edullisemmin 5:1 - 200:1 ja edullisimmin 10:1 - 50:1. Esimerkkejä mahdollisista kloori- tai kloridiyhdisteistä ovat kloorikaasu, orgaaniset kloridit, kuten hiilitetrakloridi (CCl_4), ja vetykloridi (HCl). Lämpötila on ensimmäisessä vaiheessa edullisesti 427-593°C (800-1100 °F), vielä edullisemmin 482-538°C (900 - 1000 °F) ja edullisimmin 496-524°C (925-975 °F). Ensimmäisen vaiheen kesto aika on edullisesti 1-24 tuntia, vielä edullisemmin 1-3 tuntia. Kaasun virtausnopeus katalysaattorin läpi on edullisesti 150-5000 GHSV, vielä edullisemmin

150-1500 GHSV. Paine on edullisesti 1-30 bar, vielä edullisemmin 1-10 bar.

Toisessa vaiheessa (jota nimitetään myös typpiuhdondonnaksi) katalysaattori saatetaan edullisesti kosketuksiin kuivan inertin kaasun, vielä edullisemmin typen, kanssa riittäväksi pitkäksi ajaksi hapen huuhtomiseksi katalysaattorikerroksesta. "Kuivalla" tarkoitetaan sitä, että vesipitoisuus on edullisesti alle 1000 ppm, vielä edullisemmin alle 500 ppm ja edullisimmin alle 100 ppm.

Tämä typpiuhdontavaihe kestää edullisesti 10 minuutista 1 $\frac{1}{2}$ tuntiin, vielä edullisemmin 10 minuutista 1 tuntiin. Lämpötila on edullisesti 427-538°C (800-1000 °F), vielä edullisemmin 454-510°C (850-950°F) ja edullisimmin 469-496°C (875-925 °F). Kaasun virtausnopeuden ja paineen tulisi edullisesti olla samoissa rajoissa kuin ensimmäisessä vaiheessa.

Kolmannessa ja viimeisessä vaiheessa (jota nimitetään myös vetypelkistysvaiheeksi) katalysaattori saatetaan edullisesti kosketuksiin kuivan vedyn kanssa riittävän pitkäksi ajaksi kaiken käsitellyn platinan pelkistämiseksi. "Kuivalla" tarkoitetaan sitä, että vesipitoisuus on edullisesti alle 1000 ppm, vielä edullisemmin alle 500 ppm ja edullisimmin alle 100 ppm. Tämä aika riippuu vetyvirtauksesta ja pelkistyslämpötilasta. Lyhyehkö aika on edullinen kaupallisiin näkökohtiin perustuen, ja aika on edullisesti alle 5 tuntia, vielä edullisemmin 1-4 tuntia. Lämpötila on edullisesti 316-538°C (600-1000 °F), vielä edullisemmin 427-510°C (800-950 °F) ja edullisimmin 469 - 496°C (875-925 °F). Kaasun virtausnopeus ja paine ovat edullisesti samoissa rajoissa kuin ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa.

Ensimmäisen ja toisen vaiheen väliin voidaan sijoittaa happijälkikäsittelevä vaihe. Happijälkikäsitteilyssä katalysaattori saatetaan edullisesti kosketuksiin happea sisältävän kaasun kanssa, jonka happipitoisuus on yli 0,1 %, edullisemmin 1-2 %. Lämpötila on edullisesti

427-530°C (800-1000 °F), vielä edullisemmin 482-524°C (900-975 °F). Vettä on edullisesti mukana 0-10 %, vielä edullisemmin 1-4 % ja edullisimmin 2-3 %. Kaasun virtausnopeus ja paine ovat edullisesti samoissa rajoissa kuin ensimmäisessä, toisessa ja kolmannessa vaiheessa.

On yllättäen havaittu, että viimeisessä vetypelkistysvaiheessa vedyn tulisi edullisesti sisältää alle 1000 ppm, vielä edullisemmin alle 500 ppm ja edullisimmin alle 100 ppm vettä. Vedyn määrän tulisi myös olla edullisesti suurempi kuin 2 moolia, vielä edullisemmin suurempi kuin 10 moolia, moolia kohden platinaa. Vetypitoisuuden koko kaasussa tulisi edullisesti olla 1-100 til-%, vielä edullisemmin 10-100 % ja edullisimmin 50-100 %. Vetypitoisuuden ollessa alle 100 % loppuosan kaasusta tulisi edullisesti koostua jostakin inertistä kaasusta.

Seuraavat esimerkit esitetään tässä tämän keksinnön kokonaisajatuksen mukaisina erikoissuoritusmuotoina. Niiden on tarkoitus olla esimerkkejä eikä mitenkään rajoittavia.

Esimerkit

Esimerkki 1

Seuraava esimerkki kuvaa rikillä kontaminoituneen katalyysaattorin regenrointia tämän keksinnön mukaisesti. Katalyysaattoria, joka sisälsi 0,8 % platinaa bariumkalium-L-zeoliitilla, joka sisälsi 8 % bariumia, sulfidoitiin, kunnes siihen oli kerääntynyt 317 ppm rikkiä ja se oli huomattavasti deaktivoitunut parafiinien dehydro syklistointia ajatellen [tämä on isoterminen testi, jossa kevyttä liuotusnaftaa, joka sisälsi pääasiallisesti C₆₋₈-parafiineja, reformoitiin 493°C:ssa (920 °F) 7 bar:n ylipaineessa nesteen virtausnopeudella 6 LHSV (LIquid Hourly Space Velocity)]. Katalyysaattorin pinnalla olevat platina-atomit pantiin merkille transmissioelektronimikroskoopilla (TEM), ja ne esiintyivät ryhminä, joiden läpimitta oli 10-20 Å.

Deaktivoitulla katalyysaattorilla toteutettiin sitten rikinpoistovaihe, joka on seuraavanlainen. Katalyysaattori saatettiin 24 tunniksi kosketuksiin kaasuvirran kanssa,

joka sisälsi 1 % O_2 :ta 99 %:ssa N_2 :ta, $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$) kaasun virtausnopeudella 250 GHSV. Sen jälkeen katalysaattori saatettiin kosketuksiin hiilimonoksidikaasuvirran kanssa, joka oli puhallettu 32-%:sen HCl -liuoksen läpi kaasukoostumuksen 3,5 % HCl :ä, 1 % vettä, 95,5 % CO :ta aikaansaamiseksi. Tämä prosessi toteutettiin $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$) kaasun virtausnopeudella 250 GHSV sen kestoajan ollessa 24 tuntia. Katalysaattorin rikkipitoisuus oli käsittelyn jälkeen 80 ppm. Katalysaattorilla havaittiin TEM:llä kuutio-

10 maisten kiteiden, joiden särmän pituus oli noin 30-80 Å, muodossa olevia platina-agglomeraatteja. Katalysaattori oli täysin inaktiivinen reformointireaktioiden suhteen sykloheksaanin dehydraus mukaan luettuna.

Katalysaattorin aktiivisuuden palauttamiseksi sillä

15 toteutettiin oksikloorausvaihe. Tämä prosessi suoritettiin seuraavasti: Katalysaattori saatettiin 1 tunniksi kosketuksiin kostean ilman kanssa, jonka virtausnopeus oli 1440 GHSV, $538^{\circ}C$:n ($1000^{\circ}F$) lämpötilassa. Tässä ja myöhemmissä esimerkeissä kostea ilma sisälsi noin 2 % vettä ja saatiin

20 kyllästämällä ilma vedellä huoneen lämpötilassa. Paine oli tässä ja kaikissa muissakin esimerkeissä (ellei toisin ole mainittu) 1 bar. Sen jälkeen katalysaattoria pidettiin kosketuksissa kostea ilma -kaasuseoksen, jonka virtausnopeus oli 1440 GHSV, kanssa $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$) 2 tuntia, samalla

25 kun ruiskutettiin kloridia hiilitetrakloridin (CCl_4) muodossa suunnilleen suhteessa 20 klooriatomia yhtä platina-atomia kohden. Sen jälkeen kontaktia kostean ilman kanssa jatkettiin virtausnopeudella 1440 GHSV $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$) 10 minuuttia. Tämän jälkeen saatettiin kuiva typpi 10 mi-

30 nuutiksi kosketuksiin katalysaattorin kanssa virtausnopeudella 1440 GHSV $482^{\circ}C$:n ($900^{\circ}F$) lämpötilassa. Tämän prosessin jälkeen katalysaattori analysoitiin TEM:n avulla ja havaittiin, että ainoa näkyvä platina esiintyi 10 Å:n tai sitä pienempinä agglomeraatteina. Sen jälkeen kun katalysaattoria oli pidetty virrassa 20 tuntia, se testattiin

35

parafiinien dehydro syklistointiaktiivisuuden suhteen ja sen aktiivisuuden havaittiin olevan noin 40 % tuoreen katalysaattorin aktiivisuudesta, joka mitattiin myös 20 tunnin virrassaolon jälkeen. (Regeneroidun katalysaattorin K/tuoreen katalysaattorin K = 0,40) ($K = (\ln(1 - \text{konversio}))^{-1}$).

Esimerkki 2

Seuraava esimerkki kuvaa deaktivoitujen katalysaattorin regenerointia tämän keksinnön mukaisesti. Tuoretta, sideainetta sisältävää katalysaattoria, joka sisälsi 0,8 % platinaa bariumkalium-L-zeoliitilla, joka sisälsi 8 % bariumia (metallipitoisuudet pohjautuvat zeoliitin massaan; katalysaattori sisälsi kuitenkin sideaineena 20 % SiO_2 :ta, mikä muuttaa metallipitoisuutta sideaineellisen katalysaattorin osalta) pelkistettiin H_2 :ssa 482°C :ssa (900°F) 1 tunti, se huuhdottiin N_2 :lla ja sitä kuumennettiin kosteassa ilmassa 538°C :ssa (1000°F) 1 tunti. Tulokseksi saadun katalysaattorin dehydro syklistointiaktiivisuus oli $K/K_{\text{tuore}} = 0,20$.

Katalysaattorin aktiivisuuden palauttamiseksi sillä toteutettiin seuraava oksikloorausvaihe. Katalysaattoria pidettiin kosketuksissa kostea ilma -kaasuseoksen, jonka virtausnopeus oli 1440 GHSV, kanssa 510°C :ssa (950°F) 2 tuntia, samalla kun ruiskutettiin klooria hiilitetra-kloridin (CCl_4) muodossa sellaisessa suhteessa, klooriatomeja oli 20 yhtä platina-atomia kohden. Sen jälkeen ruiskutettiin kuivaa tyyppiä nopeudella 1440 GHSV 482°C :ssa (900°F) 1 tunti. Tämän jälkeen saatettiin kuiva vety kosketuksiin katalysaattorin kanssa virtausnopeudella 1440 GHSV 482°C :ssa (900°F) lämpötilassa. Sen jälkeen katalysaattori testattiin parafiinien dehydro syklistointiaktiivisuuden suhteen ja havaittiin, että aktiivisuus oli suurempi kuin tuoreen katalysaattorin (molemmat mittaukset tehtiin 20 tunnin virrassaolon jälkeen) (regeneroidun katalysaattorin K/tuoreen katalysaattorin K = 1,15) ($K = (\ln(1 - \text{konversio}))^{-1}$).

Seuraavissa esimerkeissä katalysaattorit sisältävät 0,8 p-% platinaa bariumkalium-L-zeoliitilla, joka sisälsi 8 p-% barium; lasketut painoprosenttiosuudet pohjautuvat sideaineettomaan L-zeoliittiin. Sideaineelliset katalysaattorit sisälsivät 20 p-% epäorgaanista sideainetta, mikä alensi platinan kokonaispainoprosenttiosuuden 0,64 %:iin ja bariumin kokonaispainoprosenttiosuuden 6,4 %:iin.

Esimerkki 3

Seuraava esimerkki kuvaa perustana olevaa oksikloorausprosessia, jossa käytettiin erilaisia olosuhteita hyvien tulosten saavuttamiseksi. Se ei tarkasti ottaen ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska L-zeoliitti ei sisällä sideainetta ja käytetään kosteata vetyä.

Käytettiin neljää tuoretta katalysaattoria, ja niihin sovellettiin seuraavia deaktivointi- ja regenerointiolosuhteita.

Kokeen nro	216	234	238	242
Tuore katalysaattori		L-zeoliitti	238, ei sideainetta	
Deaktivointiprosessi	Kaikkia katalysaattoreita pelkistettiin vedyssä 482°C:ssa (900 °F) 1 tunti. Sen jälkeen ne hapetettiin kosteassa 1-%:ssa O ₂ :ssa seuraavissa olosuhteissa:			
	538°C (1000°F) 3 h	538°C (1000°F) 3 h	566°C (1050°F) 16 h	566°C (1050°F) 16 h
Oksikloorausprosessi	Kaikki katalysaattorit saatettiin 2 tunniksi kosketuksiin kostean (noin 2 % vettä) 1-%:sen O ₂ :n ja CCl ₄ :n (Cl/Pt-atomisuhde 20) kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV.			
Jälkikäsitteily O ₂ :lla	Kaikki katalysaattorit saatettiin 1 tunniksi kosketuksiin kostean (noin 2 % vettä) 1-%:sen O ₂ :n kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV.			

5	Huuhdonta N_2 :lla	Kaikki katalysaattorit saatettiin 10 minuutiksi kosketuksiin kostean (noin 2 % vettä) N_2 :n kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV.
10	Pelkistys H_2 :lla	Kaikki katalysaattorit pelksitettiin kosteassa (noin 2 % vettä) vedyssä 510°C:ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV ja pelkistysajan ollessa seuraava: 1h 2h 2h 2h
15	Aktiivisuuden testaus	Kullakin katalysaattorilla havaittiin seuraavat konversiot ^{*1} ja selektiivisyydet ^{*2} 3h:n/20 h:n virrassaoloajan jälkeen
	Konversio:	78/69 79/71 77/69 78/69
	Selektiivisyys:	71/81 71/78 73/81 75/81
20	^{*1} Konversio määritellään siksi osaksi lähtöaineita, joka muuttuu joko aromaattiseksi yhdsiteiksi tai yhdisteiksi, jotka sisältävät alle 6 hiiliatomia.	
	^{*2} Selektiivisyys määritellään siksi osaksi muuttuneita lähtöaineita, joka muuttuu aromattiseksi yhdisteiksi.	

Esimerkki 4

25	Seuraavat katalysaattorit käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkin 3 mukaiset, mutta nämä deaktivoitiin koksilla kontaminoimalla. Tämäkään ei tarkasti ottaen ole esimerkki tämän keksinnön mukaisesta menetelmästä, koska zeoliitti ei sisällä sideainetta ja käytetään kosteata vetyä. Se soveltuu kuitenkin osoittamaan, että menetelmä toimii sideaineettomalla koksilla kontaminoimalla katalysaattorilla.	
30		

Kokeen nro	222	230
Tuore katalysaattori	L-zeoliitti 238; ei sideainetta	
Deaktivointiprosessi	Näitä katalysaattoreita käytettiin koelaitoksessa tavanomaisissa reformointiolosuhteissa, kunnes ne olivat deaktivoituneet huomattavasti parafiinien dehydro syklistointia ajatellen.	
5		
Koksin poltto	Molempia katalysaattoreita pidettiin kosketuksissa 1-%:sen O_2 :n kanssa $316^{\circ}C$:ssa ($600^{\circ}F$) 1 tunti ja sen jälkeen $416^{\circ}C$:ssa ($780^{\circ}F$) 5 tuntia vettä ollessa mukana seuraavat määrät	
10		
	noin 2 %	0 %
15	Oksikloorausprosessi	Katalysaattoreita pidettiin kosketuksissa kostean 1-%:sen O_2 :n kanssa 2 tuntia $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV ja CCl_4 :n kanssa Cl/Pt-suhteen 33:1 saavuttamiseksi.
20	Jälkikäsitteily O_2 :lle	Katalysaattorit saatettiin 1 tunniksi kosketuksiin kostean 1 %:sen O_2 :n kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV.
25	Huuhdonta N_2 :lla	Kostealla (noin 2 % vettä) N_2 :lla $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$) 10 minuuttia.
	Pelkistys H_2 :lla	Molemmat katalysaattorit saatettiin 3 tunniksi kosketuksiin kostean (noin 2 % vettä) vedyn kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$)
30	Aktiivisuuden testaus	
	Konversio:	70/64 67/51
	Selektiivisyys:	76/80 71/76

Esimerkki 5

Tämä esimerkki osoittaa, että käytettäessä koksen kontaminoiman sideaineettoman katalysaattorin regeneroinnissa kosteata vetyä saavutetaan epätyydyttäviä tuloksia. Seuraavat katalysaattorit käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkin 4 mukaiset, mutta katalysaattorijauheen pitämiseksi yhdessä käytettiin sideainetta.

	Kokeen nro	226	228
	Tuore katalysaattori	L-zeoliitti	L-zeoliitti
10		114	382
	Sideaine	Al_2O_3	SiO_2
	Deaktivointiprosessi	Katalysaattoreita käytettiin koelaitoksessa tavanomaisissa reformointiolosuhteissa, kunnes ne olivat huomattavasti deaktivoituneet parafinien dehydro syklistointia ajatellen.	
15			
	Koksen poltto	Katalysaattoreita pidettiin kosketuksessa 1-%:sen O_2 :n kanssa 1 tunti ja sen jälkeen 416°C :ssa (780°F) 5 tuntia, molemmissa tapauksissa ilman H_2O :n mukanaoloa.	
20			
	Oksikloorausprosessi	Katalysaattoreita pidettiin kosketuksessa kostean 1-%:sen O_2 :n kanssa 2 tuntia 510°C :ssa (950°F) virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV ja CCl_4 :n kanssa Cl/Pt -suhteen 20:1 saavuttamiseksi.	
25			
	Jälkikäsitteleminen O_2 :lla	Katalysaattorit saatettiin 1 tunniksi kosketuksiin kostean 1-%:sen O_2 :n kanssa 510°C :ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV.	
30			
	Huuhdonta N_2 :lla	Kostealla N_2 :lla virtausnopeudella 1440 GHSV 510°C :ssa (950°F).	
		30 min	10 min

Pelkistys H_2 :lla Katalysaattorit saatettiin 3 tunniksi kosketuksiin kostean (noin 2 % vettä) vedyn kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$)

Aktiivisuuden

5 testaus

Konversio: 53/39 52/39

Selektiivisyys: 65/70 67/70

Esimerkki 6

10 Tämä esimerkki osoittaa, että voidaan saavuttaa hyviä tuloksia käytettäessä sideainetta sisältävän katalysaattorin yhteydessä kuivaa N_2 :ta ja kuivaa H_2 :ta matalammissa lämpötiloissa.

Kokeen nro 278

285

Tuore katalysaattori

L-zeoliitti

L-zeoliitti

15 saattori

430

382

Sideaine

SiO_2

SiO_2

Deaktivointiprosessi

Katalysaattoria pelkistettiin vedyssä $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$)

Koksilla kontaminointi kuten esimerkissä 5

20

1 tunti. Sen jälkeen sitä hapetettiin kuivassa ilmassa $538^{\circ}C$:ssa ($1000^{\circ}F$) 3 tuntia

25

Koksin poltto

Ei

Koksin poltto kuten esimerkissä 5

Oksikloorausprosessi

Katalysaattoria pidettiin kosketuksissa kostean ilman kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$) 2 tuntia kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV ja riittävän CCl_4 -määrän kanssa Cl/Pt-suhteen 20:1 saavuttamiseksi

Katalysaattoria pidettiin kosketuksissa kostean ilman kanssa $538^{\circ}C$:ssa ($1000^{\circ}F$) 1 tunti ja sen jälkeen kostean ilman kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$) 2 tuntia lisäten mukaan CCl_4 :ssä Cl/Pt-suhteen 20:1 saavuttamiseksi

30

35

5	Jälkikäsitteily O_2 :lla	Katalysaattori saatet- tiin 1 tunniksi koske- tuksiin kostean ilman kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$)	Katalysaattori saa- tettiin 1 tunniksi kosketuksiin kostean ilman kanssa $510^{\circ}C$:ssa ($950^{\circ}F$)
	Huuhdonta N_2 :lla	Kuivalla N_2 :lla virtausnopeudella 1440 GHSV $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$) 1 tunti.	
	Pelkistys H_2 :lla	Kuivalla H_2 :lla virtausnopeudella 1440 GHSV $482^{\circ}C$:ssa ($900^{\circ}F$) 1 tunti	
10	Aktiivisuuden testaus		
	Konversio:	79/71	75/67
	Selektiivisyys:	82/88	81/87
	<u>Esimerkki 7</u>		
15	Tämä esimerkki osoittaa, mikä vaikutus on katalysaatto- rin käsittelemisellä kuivalla N_2 :lla vaihtelevia aikoja typpi- huuhdontavaiheessa.		
	Kokeen nro	319 314 318 322 323	
	Tuore kataly- saattori	L-zeoliitti 382	L-zeoliitti 485
20	Sideaine	Kaikissa katalysaattoreissa oli sideainee- na SiO_2	
	Deaktivointi- prosessi	Koksilla kontaminoin- ti kuten esimerkissä 4	Katalysaattoria pel- kistettiin H_2 :ssa 1 tunti ja hapetettiin sen jälkeen kosteas- sa ilmassa $538^{\circ}C$:ssa ($1000^{\circ}F$) 1 tunti.
25			
	Koksin poltto	Koksin poltto kuten esimerkissä 4	Ei
30			

Oksiklooraus- prosessi	Katalysaattoreita 319 ja 314 pidettiin kos- ketuksissa kostean il- man kanssa 538°C:ssa (1000°F) 1 tunti ja sen jälkeen kostean ilman kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun virtaus- nopeuden ollessa 1440 GHSV 2 tuntina ja CCl ₄ :n kanssa Cl/Pt- atomisuhteen 20:1 saa- vuttamiseksi	Katalysaattorit 318, 322 ja 323 saatettiin kosketuksiin kostean ilman kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun vir- tausnopeuden ollessa 1440 GHSV ja CCl ₄ :n kanssa Cl/Pt-atomi- suhteen 20:1 saavut- tamiseksi			
Jälkikäsitteily O ₂ :lla	Katalysaattorit saatettiin 1 tunniksi koske- tuksiin kostean ilman kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa 1440 GHSV.				
Huuhdonta N ₂ :lla	Kaikki katalysaattorit saatettiin kosketuksiin kuivan N ₂ :n kanssa 482°C:ssa (900°F) seuraa- viksi ajoiksi: 1 h 2 h 6 h 16 h 30 min				
Pelkistys H ₂ :lla	Kaikki katalysaattorit saatettiin kosketuksiin kuivan H ₂ :n kanssa 482°C:ssa (900°F) seuraa- viksi ajoiksi: 1 h 4 h 4 h 4 h 1 h				
Aktiivisuuden testaus					
Konversio:	75/70	64/60	64/49	67/52	67/58
Selektiivisyys:	82/88	85/89	81/87	83/89	83/89
<u>Esimerkki 8</u>					
Nämä kokeet osoittavat erilaisten virtausnopeuksien vaikutuksen.					

	Kokeen nro	285	292	287
	Tuorea kataly- saattori	Kaikki katalyzaattorit olivat zeoliitti 382:ta		
5	Sideaine	Kaikissa katalyzaattoreissa käytettiin SiO ₂ -sideainetta		
	Deaktivointi- prosessi	Koksilla kontaminointi kuten esimerkissä 4		
	Koksin poltto	Koksin poltto kuten esimerkissä 5		
10	Oksiklooraus- prosessi	Katalyzaattoria pidet- tiin kosketuksissa kos- tean ilman kanssa 538°C:ssa (1000°F) 1 tunti ja sen jälkeen kostean ilman kanssa 510°C:ssa (950°F) 2 tuntia lisäten mukaan CCl ₄ :ä Cl/Pt-suhteen 20:1 saavuttamiseksi. Käytettiin virtausno- peutta 1440 GHSV	Katalyzaattoreita pidettiin koske- tuksissa kostean ilman kanssa 510°C:ssa 2 tuntia lisäten mukaan CCl ₄ :ä Cl/Pt-suh- teen 20:1 saavut- tamiseksi ja käyt- tään seuraavia vir- tausnopeuksia: 480 GHSV 140 GHSV	
15				
20	Jälkikäsitte- ly O ₂ :lla	Katalyzaattorit saatettiin 1 tunniksi kos- ketuksiin kostean ilman kanssa 510°C:ssa (950°F) kaasun virtausnopeuden ollessa: 1440 GHSV 480 GHSV 140 GHSV		
25	Huuhdonta N ₂ :lla	Kuivalla N ₂ :lla 1 tunti 482°C:ssa (900°F) virtausnopeudella: 1440 GHSV 480 GHSV 140 GHSV		
	Pelkistys H ₂ :lla	Kuivalla H ₂ :lla 1 tunti 482°C:ssa (900°F) virtausnopeudella: 1440 GHSV 480 GHSV 140 GHSV		
30	Aktiivisuuden testaus			
	Konversio:	75/67	57/42	13/5
	Selektiivisyys:	81/87	71/82	45/35

Esimerkki 9

Nämä kokeet osoittavat paineen vaikutuksen.

	Kokeen nro	778	811
	Tuore kataly- saattori	L-zeoliitti	L-zeoliitti
5		436	488
	Sideaine	SiO ₂	SiO ₂
10		Nämä kaksi katalyysaattoria käsiteltiin samalla tavalla kuin kokeessa nro 285, mitä tulee deaktivoitiprosessiin, koksen polttoon, O ₂ -jälkikäsitelyyn, N ₂ -huuhdontaan ja H ₂ -pelkistykseen. Koe nro 778 tehtiin kuitenkin normaalipaineessa ja koe nro 811 10 bar:n ylipaineessa. Muut muutokset on	
15		lueteltu alla:	
	Oksiklooraus- prosessi	Ks. koe nro 285 esimerkissä 8	Ks. koe nro 292 esimer- kissä 8; Cl/Pt-suhde oli 115 ja aika 20 tuntia.
20	Aktiivisuuden testaus		
	Konversio:	70/60	14/0
	Selektiivisyys:	83/88	50/0

Esimerkki 10

25	Nämä kokeet osoittavat alhaisen virtausnopeuden kompen- soivan vaikutuksen.		
	Kokeen nro	297	298
	Tuore kataly- saattori		L-zeoliitti 382
30	Sideaine		SiO ₂
		Molemmat katalyysaattorit käsiteltiin samalla tavalla kuin kokeessa nro 285 esimerkissä 8, mitä tulee deaktivoitiprosessiin, koksen poltttoon, oksikloorausprosessiin ja vedyllä pelkistykseen, mutta virtausnopeus oli 480 GHSV. Muut muutokset on lueteltu alla:	
35			

J³

25

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiilivetyjen reformointiin käytetyn, platinaa, L-zeoliittia, jossa on alkali- tai maa-alkalimetalleja, ja epäorgaanista oksidisideainetta sisältävällä katalyytillä olevan platinan dispergoimiseksi uudelleen, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

a) saatetaan katalyytti oksikloorausolosuhteissa kosketukseen kaasun kanssa, joka sisältää 0,1 - 21 % happea, 0,1 - 10 % vettä ja tehokkaan määrän klooria, jotta saadaan kloori:platina-suhde 4:1 - 1000:1;

b) saatetaan katalyytti kosketukseen inertin kaasun kanssa ajaksi, joka on kymmenestä minuutista puoleentoista tuntia; ja

c) saatetaan katalyytti kosketukseen kaasun kanssa, joka oleellisesti muodostuu vedystä, jossa on alle 1000 ppm vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine kuuluu ryhmään, joka koostuu pääasiallisesti savista, piidioksidista, alumiinioksidista ja piidioksidi-alumiinioksidiseoksesta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti saatetaan kosketukseen vedyn kanssa, joka sisältää alle 500 ppm vettä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti saatetaan kosketukseen vedyn kanssa, joka sisältää alle 100 ppm vettä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti kaasu on typpi.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että typpi on kosketuksessa katalyytin kanssa 30 minuutista yhteen tuntiin.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että typpivirta sisältää alle 1000 ppm vettä.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että katalyytti lisäksi saatetaan
kosketukseen happipitoisen kaasun kanssa happijälkikäsit-
telyvaiheessa oksikloorausvaiheen jälkeen mutta ennen ka-
5 talyytin saattamista kosketukseen inertin kaasun kanssa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että happipitoinen kaasu sisältää
0,1 - 21 % happea ja saatetaan kosketukseen katalyytin
kanssa 427 - 538 °C:n (800 - 1000 °F) lämpötilassa kaasun
10 virtausnopeuden ollessa 150 - 1500 GHSV.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että happipitoisuus on 1 - 10 %.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että katalyytti saatetaan koske-
15 tukseen inertin kaasun ja kuivan vedyn kanssa 316 - 538
°C:n (600 - 1000 °F) lämpötilassa.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että katalyytti saatetaan koske-
tukseen inertin kaasun ja kuivan vedyn kanssa 427 - 510
20 °C:n (800 - 950 °F) lämpötilassa.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että katalyytti saatetaan koske-
tukseen inertin kaasun ja kuivan vedyn kanssa 469 - 496
°C:n (875 - 925 °F) lämpötilassa.

25 14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä plati-
naa, L-zeoliittia, jossa on alkali- tai maa-alkalimetal-
leja, ja epäorgaanista sideainetta sisältävällä katalyy-
tillä olevan platinan dispergoimiseksi uudelleen, t u n -
n e t t u siitä, että se käsittää

30 a) katalyytti saatetaan oksikloorausolosuhteissa
kosketukseen kaasun kanssa, joka sisältää 1 - 21 % happea,
1 - 4 % vettä ja tehokkaan määrän klooria, jotta saadaan
kloori:platina-suhde 4:1 - 1000:1;

35 b) katalyytti saatetaan ajaksi, joka on kymmenestä
minuutista puoleentoista tuntiin, kosketukseen typpeä si-

sältävän kaasun kanssa 454 - 510 °C:n (850 - 950 °F) lämpötilassa kaasun virtausnopeuden ollessa 150 -1500 GHSV; ja

5 c) katalyytti saatetaan kosketukseen vetyä ja alle 1000 ppm vettä sisältävän kaasun kanssa 469 - 496 °C:n (875 - 925 °F) lämpötilassa kaasun virtausnopeuden ollessa 150 - 1500 GHSV.

15 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine kuuluu ryhmään, joka koostuu pääasiallisesti savista, piidioksidista, alumiinioksidista ja piidioksidi-alumiinioksidiseoksesta.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vetyä sisältävä kaasu sisältää alle 500 ppm vettä.

15 17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aika, jonka katalyytti on kosketuksessa typen kanssa, on 30 minuutista yhteen tuntiin.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, 20 t u n n e t t u siitä, että siinä lisäksi katalyytistä poistetaan hiili ennen oksikloorausprosessia.

19. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä lisäksi katalyytistä poistetaan hiili ennen oksikloorausprosessia.

25 20. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä lisäksi katalyytistä poistetaan rikki ennen oksikloorausprosessia.

30 21. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä lisäksi katalyytistä poistetaan rikki ennen oksikloorausprosessia.

Lu

Patentkrav:

1. Förfarande för återdispergering av platina på en katalysator, vilken omfattar platina, L-zeolit och ett oorganiskt oxidbindemedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att:

(a) katalysatorn oxikloreras under oxikloreringsförhållanden;

(b) katalysatorn kontaktas med en inert gas; och

(c) katalysatorn kontaktas med torrt väte.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att bindemedlet valts bland leror, kiserdioxid, aluminiumoxid och kiseldioxid-aluminiumoxid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn kontaktas med väte som innehåller mindre än 1000 ppm vatten.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn kontaktas med väte som innehåller mindre än 500 ppm vatten.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn kontaktas med väte som innehåller mindre än 100 ppm vatten.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta gasen är kväve och att den står i kontakt med katalysatorn för en tidsperiod mellan 10 minuter och 1 timme och 30 minuter.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att kvävet står i kontakt med katalysatorn för en tidsperiod mellan 30 minuter och 1 timme.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att kväveströmmen innehåller mindre än 1000 ppm vatten.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxikloreringssteget omfattar kontaktande av katalysatorn med en gas som innehåller

0,1 - 21% syre, 0,1 - 10% vatten och en effektiv mängd kloratomer för uppnående av ett förhållande klor till platina av mellan 4:1 och 1000:1.

5 10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a t därav, att källan för kloratomer väljs bland klorväte, klorgas eller en organisk klorid.

10 11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar kontaktande av katalysatorn med en syrehaltig gas i ett efterkommande syrebehandlingssteg efter oxikloreringssteget men före kontaktandet av katalysatorn med den inerta gasen.

15 12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den syrehaltiga gasen omfattar 0,1 - 21% syre och att den kontaktas med katalysatorn vid en temperatur av 427 - 538°C (800 - 1000°F), och med en gasströmningshastighet mellan 150 och 1500 GHSV.

20 13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e - t e c k n a t därav, att syrekonzentrationen är mellan 1% och 10%.

20 14. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att katalysatorn kontaktas med inert gas och det torra vätet vid en temperatur av 316 - 538°C (600 - 1000°F).

25 14. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att katalysatorn kontaktas med den inerta gasen och det torra vätet vid en temperatur av 427 - 510°C (800 - 950°F).

30 16. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att katalysatorn kontaktas med den inerta gasen och det torra vätet vid en temperatur av 469 - 496°C (875 - 925°F).

35 17. Förfarande för återdispergering av platina på en katalysatorn som omfattar platina, L-zeolit och ett oorganiskt bindemedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar:

(a) kontaktande av katalysatorn under oxikloreringsförhållanden med en gas som omfattar 1 - 21% syra, 1 - 4% vatten och en effektiv mängd kloratomer för uppnående av ett förhållande klor till platina mellan 4:1 och 1000:1;

5

(b) kontaktande av katalysatorn med en gas som omfattar kväve, för en tid mellan 10 minuter och 30 minuter vid en gasströmningshastighet av 150 - 1500 GHSV och vid en temperatur av 454 - 510°C (850 - 950°F); och

10

(c) kontaktande av katalysatorn med en gas som omfattar väte med mindre än 1000 ppm vatten, vid en temperatur av 469 - 496°C (875 - 925°F) och en gashastighet mellan 150 och 1500 GHSV.

15

18. Förfarande enligt patentkravet 18, k ä n n e - t e c k n a t därav, att bindemedlet valts bland leror, kiseldioxid, aluminiumoxid och kiseldioxid-aluminiumoxid.

19. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att gasen som innehåller väte, innehåller mindre än 500 ppm vatten.

20

20. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att kontakttiden med kvävet ligger mellan 30 minuter och 1 timme.

25

21. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar avlägsning av kol från katalysatorn före oxikloreringsproceduren.

22. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar avlägsnings av kol från katalysatorn för oxikloreringsproceduren.

30

23. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar avlägsning av svavel från katalysatorn före oxikloreringsproceduren.

35

24. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar avlägsning av svavel från katalysatorn före oxikloreringsproceduren.

TUTKIMUSRAPORTTI

KÄÄNNÄ!

