

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129634



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 10 g 35/08

(52) Kl. 23b-1/04

(21) Patentsøknad nr. 4881/70

(22) Inngitt 21.12.1970

(23) Løpedag 23.4.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 25.10.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 6.5.1974

(30) Prioritet begjært fra: 24.4.1968 USA,
nr. 723886

(62) Avdelt fra søknad nr. 1672/69 (Patent nr. 127901)

(71)(73) UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, (a Corporation of Delaware),
30 Algonquin Road, Des Plaines, Ill. 60016, USA.

(72) Ernest Leo Pollitzer, No. 9655 Karlov Avenue,
Skokie, Ill., USA.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Fremgangsmåte for reforming av hydrokarboner i
bensinfraksjonen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for
reforming av hydrokarboner i bensinfraksjonen.

Katalytiske blandinger med hydrogenerings/dehydrogenerings-
virkning og med krakkingsvirkning er idag i stor utstrekning brukt
i mange industrier, f.eks. i petroleuminindustrien og i den petro-
kjemiske industri, for å akselerere en lang rekke hydrokarbonom-
dannelsesreaksjoner. Det antas at krakkingsvirkningen er knyttet
til et surtvirkende materiale av den porøse, adsorberende tungt-
smeltelige, oksydiske type som normalt brukes som bærer for en
tungmetallkomponent, som metaller eller metallforbindelser av
gruppene V - VIII i det periodiske system. Hydrogenerings/
dehydrogeneringsvirkningen tilskriver vanligvis denne metallkomponent.

Disse katalytiske blandinger brukes for å akselerere en lang rekke hydrokarbonomdannelsesreaksjoner, som hydrokrakking, isomerisering, dehydrogenering, hydrogenering, avsvovling, cyklisering, alkylering, polymerisering, krakking, hydroisomerisering osv. I mange tilfeller brukes disse katalysatorer kommersielt i prosesser i hvilke mer enn én av disse reaksjoner samtidig finner sted. Et eksempel på denne type av prosesser er reforming, hvor en hydrokarbonstrøm inneholdende parafiner og naftener blir utsatt for betingelser som fremmer dehydrogenering av naftener til aromatiske forbindelser, dehydrocyklisering av parafiner til aromatiske forbindelser, isomerisering av parafiner og naftener, hydrokrakking av naftener og parafiner og lignende reaksjoner, for å danne en strøm med høyt oktaninnhold eller som er rik på aromatiske forbindelser. Et annet eksempel er en hydrokrakkingprosess i hvilken katalysatorer av denne type brukes for å tilveiebringe selektiv hydrogenering og krakking av umettede materialer med høy molekylvekt, selektiv hydrokrakking av materialer med høy molekylvekt og andre lignende reaksjoner og for å frembringe et laverekokende, mer verdifullt produkt. Enda et annet eksempel er en isomeriseringsprosess hvor f.eks. en hydrokarbonfraksjon som er forholdsvis rik på rettkjededede parafinkomponenter, bringes i kontakt med en katalysator med dobbelt funksjon for å danne et produkt som er rikt på isoparafinforbindelser.

Uansett hvilken reaksjon eller hvilken prosess som kommer på tale, er det av vesentlig betydning at katalysatoren med dobbelt funksjon ikke bare er istand til å utøve de ønskede funksjoner fra begynnelsen av, men at den også kan utøve dem på tilfredsstillende måte i lengre tid. De analytiske betegnelser som brukes i teknikken for å angi hvor godt en bestemt katalysator utøver de ønskede funksjoner i en bestemt hydrokarbonreaksjon, er aktivitet, selektivitet og stabilitet. Disse uttrykk defineres her på følgende måte:

- (1) Aktivitet er et mål for katalysatorens evne til å omdanne hydrokarbonreaktanter til produkter under bestemte betingelser, som omfatter temperatur, trykk, kontakttid og nærvær av fortynningsmidler såsom H_2 .
- (2) Selektivitet refererer seg til den prosentvise andel av reaktantene som omdannes til det eller de ønskede produkter.
- (3) Stabilitet refererer seg til forandringshastigheten av aktiviteten og selektiviteten, idet det er selvsalt at jo mindre denne hastighet

er, desto mer stabil er katalysatoren. I en reformingsprosess refererer f.eks. aktiviteten seg til omdannelsesgraden som finner sted for en bestemt chargemengde under spesifiserte betingelser, og den måles vanligvis ved oktantallet av C_5 + produktstrømmen. Selektivitet refererer seg til størrelsen av utbyttet av C_5 + som oppnås under bestemte betingelser. Stabiliteten settes av og til lik forandringshastigheten av aktiviteten pr. tidsenhet og av selektiviteten pr. tidsenhet. Vanligvis danner imidlertid en kontinuerlig reformingsprosess et C_5 + produkt med konstant oktantall, idet betingelsene innstilles kontinuerlig for å oppnå dette resultat. Ennvidere varierer man vanligvis betingelsene ved denne prosess ved å innstille omdannelsestemperaturen i reaksjons-sonen, således at forandringshastigheten av aktiviteten faktisk gjenspeiles i forandringshastigheten av omdannelsestemperaturen. Derfor velger man ofte sistnevnte parameter som mål for aktivitetsstabiliteten.

De betingelser som brukes ved disse hydrokarbonomdannelsesprosesser, resulterer vanligvis i dannelselse av et tungt, sort, fast eller halvfast karbonholdig materiale med høy molekylvekt som belegger overflaten av katalysatoren og nedsetter dens aktivitet ved å skjerme de aktive punkter på katalysatoren fra reaktantene.

Det er i norsk utlegningsskrift nr. 127.901 beskrevet en katalytisk blanding med dobbelt funksjon som har forbedret aktivitet, selektivitet og stabilitet når den brukes ved hydrokarbonomdannelsesprosesser som isomerisering, hydroisomerisering, dehydrogenering, hydrogenering, alkylering, dealkylering, cyklisering, dehydrocyklisering, kraking, hydrokraking, reforming og lignende. Det har spesielt vist seg at denne katalytiske blanding som er basert på en synergistisk kombinasjon av en metallkomponent fra platinagruppen og en rheniumkomponent, sammen med en halogenholdig aluminiumoksydbærer, i vesentlig grad øker ytelsen ved hydrokarbonomdannelsesprosesser hvor det normalt brukes katalysatorer med dobbelt funksjon. Særlig når det gjelder reformingsprosesser, øker den nye katalysatorstabiliteten av prosessen i betydelig grad, når det anvendes i et vesentlig vannfritt reformingsmedium.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for reforming av hydrokarboner i bensinfraksjonen for oppnåelse av en bensinfraksjon med forøket oktantall, hvor nevnte

129634

hydrokarboner og en hydrogenstrøm ved reformingsbetingelser bringes i kontakt med en katalytisk blanding omfattende aluminiumoksyd, en platinametallgruppekomponent, en halogenkomponent og en rheniumkomponent, hvilke komponenter er tilstede i mengder som gir 0,1-1,5 vekt-% klorid, 0,05-1,0 vekt-% platinagruppermetall og 0,05-1,0 vekt-% rhenium i blandingen, beregnet som elementer, kjennetegnet ved at hydrokarbonene og hydrogenstrømmen bringes i kontakt med den katalytiske blanding under vesentlig vannfrie betingelser.

Det benyttede reforminssystem omfatter en reformingssone som inneholder et fast lag av katalysatoren av den beskrevne type. Reformingssonen kan bestå av én eller flere adskilte reaktorer med passende opphetningsinnretninger anordnet mellom dem for å kompensere den endoterme karakter av reaksjonene som finner sted i hvert katalysatorlag. Hydrokarbonstrømmen som innføres i reformings-systemet, omfatter hydrokarbonfraksjoner inneholdende naftener og parafiner som koker innenfor bensinområdet. De foretrukne hydrokarboncharger er de som består i det vesentlige av naftener og parafiner. I visse tilfeller kan imidlertid også aromatiske forbindelser og/eller olefiner være tilstede. En foretrukken gruppe hydrokarboncharger omfatter destillasjonsbensin, naturlig bensin, syntetisk bensin og lignende. På den annen side er det ofte fordelaktig å tilføre termisk eller katalytisk krakkede bensinsorter eller høyere kokende fraksjoner derav, vanligvis betegnet tung nafta. Blandinger av destillasjonsbensin og krakket bensin kan også med fordel brukes. Bensinchargen kan være en bensin med et begynnelseskokepunkt fra 10°C til 66°C og et sluttkokepunkt fra 163°C til 219°C, eller den kan være en utvalgt fraksjon, vanligvis en høyerekokende fraksjon, som ofte betegnes som tung nafta, f.eks. en nafta som koker i området fra C₇ til 204°C. I visse tilfeller er det også fordelaktig å tilføre rene hydrokarboner eller blandinger av hydrokarboner som er blitt ekstrahert fra hydrokarbondestillater, f.eks. et rettkjedet parafin, som skal omdannes til aromater. Det foretrekkes å behandle disse charger ved hjelp av konvensjonelle forbehandlingsmetoder for om nødvendig å fjerne hovedsakelig alle svovelholdige, nitrogenholdige og vanddannende forurensninger.

Den samlede vannmengde som kommer inn i reformingssonen fra hvilken som helst kilde, holdes fortrinnsvis ved en verdi av ikke mer enn 50 vektdeler pr. million, uttrykt som vekt av

akvivalent vann i chargen. (Med "ekvivalent vann" menes vann som er tilstede som vann, pluss vann som kan dannes fra vanndannere som er tilstede i chargen). Generelt kan dette oppnås ved omhyggelig regulering av vann som er tilstede i chargen og i hydrogenstrømmen. Chargen kan tørkes ved å bruke passende tørkemidler, såsom et konvensjonelt fast adsorberingsmiddel med høy selektivitet for vann, f.eks. krystallinske natrium- eller kalsiumaluminiumsilikater, silisiumdioksydgel, aktivert aluminiumoksyd, molekylsikker, vannfritt kalsiumsulfat, natrium med stor overflate og lignende adsorberingsmidler. På lignende måte kan vanninnholdet av chargen innstilles i en fraksjoneringskolonne eller lignende innretning. I visse tilfeller kan man med fordel bruke en kombinasjon av adsorbering og destillasjon for å fjerne vannet nesten fullstendig fra chargen. Fortrinnsvis tørkes chargen til en verdi som svarer til mindre enn 20 deler H_2O -ekvivalent pr. million deler. Det foretrekkes vanligvis å tørke hydrogenstrømmen som kommer inn i hydrogenreformingssonen, til ca. 10 volumdeler vann eller mindre pr. million deler. Dette kan hensiktsmessig oppnås ved å bringe hydrogenstrømmen i kontakt med et passende tørkemiddel, f.eks. de som er nevnt ovenfor.

Ved reformeringsprosessen blir produktet tatt ut fra reformingssonen og ført gjennom et kondenseringsmiddel til en separeringssone holdt ved ca. $10^{\circ}C$, hvor en hydrogenrik gass skilles fra den høyoktanholdige væske som vanligvis betegnes som reformat. Fortrinnsvis føres i det minste en del av den hydrogenrike gass gjennom en adsorbsjonssone inneholdende et for vann selektivt adsorberingsmiddel. Den resulterende, i det vesentlige vannfrie, hydrogenstrøm resirkuleres deretter tilbake til om-dannelsessonen ved hjelp av passende komprimeringsinnretninger. Væskefasen fra separeringssonen blir vanligvis behandlet i et fraksjoneringsystem for å innstille dens butankonsentrasjon og derved regulere flyktigheten av reformatet.

Ved reformingsprosessen ifølge oppfinnelsen er det anvendt trykk valgt i området fra 3,4 ato til 68 ato, idet det foretrukne trykk er fra 6,8 ato til 40,8 ato. Det er en særlig fordel ved reformingsprosessen ifølge oppfinnelsen at den tillater stabil drift ved lavere trykk enn dem som hittil med hell er blitt brukt ved såkalte "kontinuerlige" reforminssystemer (dvs. reforming av fra 5250 til 70000 liter charge pr. kg av katalysatoren, uten

129634

regenerering). Med andre ord tillater den beskrevne katalysator, når det anvendes et vesentlig vannfritt reformingsmedium, en kontinuerlig utførelse av reformingssystemet ved lavere trykk (dvs. 6,8-23,8 ato) med omtrent den samme eller lengre brukstid av katalysatoren før regenerering enn hittil oppnådd med konvensjonelle katalysatorer ved høyere trykk (dvs. 27,2-40,8 ato). På den annen side muliggjør den ved oppfinnelsen oppnådde stabilitet betydelig lengre tids bruk av katalysatoren før regenerering må utføres, når reformingsprosessen utføres ved trykk fra 27,2 til 40,8 ato.

Likeledes er temperaturen som kreves for optimal reforming, vanligvis lavere enn den som kreves for en lignende reformingsprosess ved bruk av tidligere kjente høykvalitetskatalysatorer. Dette skyldes den forbedrede selektivitet av katalysatoren for oktanforbedrende reaksjoner som fortrinnsvis finner sted ved typiske reformingsprosesser. Således bør man for optimal reforming benytte en temperatur fra 427°C til 593°C, fortrinnsvis 482°C til 566°C. Det opprinnelige valg av temperaturen innenfor dette vide område skjer hovedsakelig som en funksjon av det ønskede oktantall i reformatet, under hensyntagen til egenskapene av charge-materialet og av katalysatoren. Temperaturen blir deretter langsomt hevet under reaksjonen for å kompensere for den uungåelige deaktivering som finner sted og for å tilveiebringe et produkt med konstant oktantall. Det er en fordel at den hastighet med hvilken temperaturen må økes for å opprettholde et produkt med konstant oktantall, er vesentlig lavere med den benyttede katalysator enn med høykvalitetsreformingskatalysatorer som fremstilles på nøyaktig samme måte som den ifølge oppfinnelsen anvendte katalysator, men som ikke inneholder rheniumkomponenten. Dessuten er ved bruk av den beskrevne katalysator tapet i utbyttet av C_5^+ for en bestemt temperaturøkning betydelig mindre enn for kjente høykvalitetsreformingskatalysatorer.

Ved reformingsprosessen ifølge oppfinnelsen innføres tilstrekkelig hydrogen for å tilveiebringe fra 2,0 til 20 mol hydrogen pr. mol hydrokarbon som tilføres reformingssonen, idet utmerkede resultater oppnås når man innfører fra 7 til 10 mol hydrogen pr. mol hydrokarbon. På tilsvarende måte velges væskeromhastigheten i området fra 0,1 til 10,0, idet verdier fra 1,0 til 5,0 foretrekkes.

Det er faktisk en ytterligere fordel ved oppfinnelsen at den under samme betingelser tillater utførelse av prosessen ved høyere væskeromhastigheter enn dem som normalt kan benyttes ved en stabil, kontinuerlig reformingsprosess med kjente høykvalitetsreformingskatalysatorer. Det antas at denne uventede egenskap er en følge av den anvendte katalysators uvanlige følsomhet overfor temperaturvariasjoner. Vanligvis, når man bruker konvensjonelle reformingskatalysatorer under bestemte betingelser, er det nødvendig å arbeide ved lave temperaturer og lav væskeromhastighet, da bruken av katalysatoren ved høyere temperaturer forårsaker en betydelig øket hydrokrakking med ledsagende reduksjon av utbyttet av C_5+ . Imidlertid reagerer ikke den ifølge oppfinnelsen anvendte katalysator på høyere temperaturer på den forventede måte, da graden av hydrokrakking som finner sted ved én og samme temperatur er betydelig lavere enn den som forekommer ved bruk av konvensjonelle reformingskatalysatorer. Den ifølge oppfinnelsen anvendte katalysator tillater således at det under bestemte betingelser kan arbeides ved høyere temperaturer og en høyere væskeromhastighet enn hittil mulig ved kontinuerlige reformingsprosesser. Sistnevnte fordel har meget stor økonomisk betydning, da den tillater utførelse av en kontinuerlig reformingsprosess med samme produksjonsytelse og en mindre mengde katalysator enn ved bruk av konvensjonelle reformingskatalysatorer, og dessuten reduksjon av katalysatorens brukstid før regenerering.

Eksempel 1

Et aluminiumoksydbæreremateriale omfattende 1,6 mm kuler ble fremstilt ved å danne en aluminiumhydroksydklorid-sol ved å oppløse aluminiumpellets i saltsyre, tilsette heksametylentetramin til solen, gelere den erholdte oppløsning ved å sette den dråpevis til et oljebad for å danne partikler av aluminiumoksydhydrogel, aldre og vaske de erholdte partikler og til slutt å tørre og kalsinere de aldrede og vaskede partikler for å danne gamma-aluminiumoksydpartikler inneholdende ca. 0,3 vekt-% bundet klor. Ytterligere detaljer vedrørende denne metode er gitt i US patent nr. 2.620.314.

De erholdte gamma-aluminiumoksydpartikler ble deretter bragt i kontakt med en impregneringsoppløsning inneholdende klor-

platinasyre, hydrogenklorid og perrheniumsyre i mengder som ga en sluttblanding inneholdende 0,60 vekt-% platina, 0,2 vekt-% rhenium og 0,85 vekt-% bundet klor, alt beregnet på elementær basis. De impregnerte kuler ble deretter tørret ved en temperatur av 149°C i ca. 1 time og kalsinert i luft ved en temperatur av ca. 524°C i ca. 1 time.

De erholdte impregnerte partikler ble derpå inndelt i to grupper, A og B. Gruppe A ble underkastet en våtreduksjonsbehandling ved å bringe den i kontakt med en hydrogenstrøm inneholdende ca. 500 vol. ppm H_2O ved en temperatur av ca. 549°C , et trykk litt høyere enn atmosfæretrykket og en strømhastighet av hydrogen gjennom katalysatorpartiklene som ga en romhastighet av gass pr. time på ca. 720. Kontakten ble fortsatt i ca. 1 time. Ved røntgenanalyse viste denne katalysator seg å inneholde metalliske krystallitter med en gjennomsnittlig størrelse av 200 Å. Den erholdte katalysator ble betegnet katalysator A.

Partiklene av gruppe B ble redusert men en vesentlig vannfri hydrogenstrøm (inneholdende mindre enn 1 vol. ppm deler H_2O) under de samme betingelser som ovenfor. Den erholdte katalysator ble betegnet katalysator B. Røntgenanalyse av en prøve av denne katalysator viste at den inneholdt metalliske krystallitter med en gjennomsnittlig størrelse mindre enn ca. 50 Å.

Katalysatorene A og B ble deretter underkastet et forsøk under strenge betingelser for å bestemme deres relative aktivitet, selektivitet og stabilitet ved omdannelse av hydrokarboner. Dette forsøk besto i å bringe en charge som hadde et kokepunktområde fra 93°C til 204°C og et lavt oktantal på ca. 50 F-1 klar (ASTM forskningsmetode nr. D908-65) i kontakt med katalysatoren i nærvær av hydrogen i et laboratorieanlegg omfattende en reaktor som inneholdt katalysatoren, en hydrogenseparatoringssone, en avbutaniseringskolonne og egnede opphetnings-, kondenserings- og pumpeorganer, osv.

I anlegget ble den resirkulerte hydrogenstrøm og chargen blandet sammen og opphetet til den ønskede omdannelsestemperatur. Den erholdte blanding ble deretter ført ned gjennom reaktoren som inneholdt katalysatoren i form av et stasjonært lag. Produktstrømmen ble tatt ut fra bunnen av reaktoren, avkjølt til ca. 13°C

og ledet til en separeringssone, hvor en hydrogenrik gassfase ble separert fra en flytende fase. En del av gassfasen ble kontinuerlig resirkulert for å opprettholde det ønskede hydrogen/hydrokarbonmolforhold, og overskudd fjernet ved innstilling av trykket i anlegget og gjenvunnet. Den flytende fase som ble tatt ut fra separeringssonen, ble ledet til avbutaniseringskolonnen hvor de lette fraksjoner ble tatt ut ved toppen og en C_5+ strøm tatt ut ved bunnen.

De ved de to forsøk anvendte betingelser var: temperatur ved innløpet til reaktoren, 510°C ; trykk ved reaktorutløpet, 6,8 ato; væskeromhastighet, 1,5 og et molforhold H_2 : hydrokarbon, 10:1. Etter en innledningstid på 4 timer ble de i tabell I viste resultater oppnådd i et 20 timers forsøk.

Tabell I - Resultater av sammenlignende reformingsforsøk

<u>Katalysator</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Oktantall av produktet, F-1 klar	90,3	101,4
Aromater, vol% av utgangsmaterialet	42,0	60,0
C_5+ , vol% av utgangsmaterialet	70,2	76,1
Hydrogen, m^3/kl av utgangsmaterialet	231	267

Fra disse data kan den fordelaktige virkning av tørrreduksjonen av katalysatoren sees ved en merkbar økning av aktiviteten av katalysator B, uttrykt ved oktantallet av produktet, og en merkbar økning av selektiviteten, uttrykt ved utbyttet av C_5+ og ved hydrogendannelsen. På lignende måte viste mengden av aromater en høyere grad av dehydrocyklisering for katalysatoren B.

Eksempel 2

En rekke katalysatorer ble fremstilt i samsvar med metoden beskrevet i eksempel 1. Konsentrasjonen av de forskjellige komponenter i impregneringsoppløsningen ble imidlertid variert for å bringe konsentrasjonen av de metalliske komponenter i de endelige katalysatorer til de i tabell II gitte verdier. Samtlige katalysatorer ble underkastet tørrforreduksjonstrinnet ifølge eksempel 1.

Tabell II - Katalysatorsammensetning, vekt-%

Katalysator	Pt	Re	Cl
C	0,75	0	0,85
D	0,75	0,1	0,84
E	0,75	0,2	0,83
F	0,55	0,2	0,81

Katalysator C er representativ for tidligere kjente høykvalitetskatalysatorer med dobbelt funksjon, men uten rhenium, og er tatt med her i sammenligningsøyemed. De øvrige katalysatorer representerer katalysatorer som anvendes ifølge oppfinnelsen.

Disse katalysatorer ble anvendt hver for seg i et reformingsforsøk med tung nafta fra Kuwait som hadde de i tabell III angitte egenskaper.

Tabell III - Analyse av tung nafta fra Kuwait

Spesifikk vekt (15,6°C/15,6°C)	0,7375
Begynnelseskokepunkt, °C	84
10% Kokepunkt, °C	96
50% Kokepunkt, °C	124
90% Kokepunkt, °C	161
Sluttkokepunkt, °C	182
Svovel, vektdeler ppm.	0,5
Nitrogen, vektdeler ppm.	0,1
Aromater, volum-%	8
Parafiner, volum-%	71
Naftener, volum-%	21
Vann, ppm	5,9
Oktantall, F-1 klar.	40,0

Alle disse forsøk ble utført i et reformingssystem i det vesentlige identisk både i strømningsforløp og struktur med det som er beskrevet i eksempel 1, unntatt at det her ble brukt et natriumadsorberingsmiddel med stor overflate på hydrogenresirkuleringsledningen for å fjerne i det vesentlige alt vann fra systemet. Således ble alle disse forsøk utført ved et ekvivalent vanninnhold på ca. 5,9 ppm. H₂O som kom inn i reformingssonen, basert på naftaen innført i denne sone.

Imidlertid ble alle forsøk utført ved et trykk p, 6,8 ato under bruk av hydrogen i en mengde av 10 mol pr. mol hydrokarbon i nafta, og ved en væskeromhastighet på 1,5. I samsvar med standard praksis for kontinuerlige reformingssystemer ble det valgt et oktantal på 100 F-1 klar, og reformingstemperaturen i reformingssonen ble kontinuerlig innstilt for alle forsøk for å oppnå dette tall.

Hvert forsøk ble utført i et tidsrom i hvilket det ble oppnådd en jevn drift, etterfulgt av 6 forsøksperioder på 24 timer. Forsøksresultatene er angitt i tabell IV.

Tabell IV - Resultater av forskök för testing av stabiliteten

Periode nr.	Katalysator C		Katalysator D		Katalysator E		Katalysator F	
	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Utbytte av C_5^+ (Vol %) $^{\circ}\text{C}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Utbytte av C_5^+ (Vol %) $^{\circ}\text{C}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Utbytte av C_5^+ (Vol %) $^{\circ}\text{C}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Utbytte av C_5^+ (Vol %) $^{\circ}\text{C}$
1	517	76,5	515	76,1	514	75,8	517	76,0
2	527	75,5	519	75,9	518	76,0	522	75,4
3	531	74,5	524	74,2	522	76,5	526	75,1
4	535	73,0	527	74,0	524	76,7	529	74,0
5	537	72,6	530	74,1	526	77,0	531	73,5
6	541	71,8	532	73,9	529	77,5	533	73,0

Som tidligere forklart er temperaturen som er nødvendig for å oppnå det ønskede oktantall ved konstante betingelser for det samme chargemateriale, et godt mål for den iboende aktivitet av katalysatoren. I samsvar dermed kan det sees at katalysatorene D, E og F alle var mer aktive under forsøket enn katalysatoren C. Eksempelvis var katalysatoren E $3,0^{\circ}\text{C}$ mer aktiv ved begynnelsen av forsøket, $9,0^{\circ}\text{C}$ mer aktiv ved slutten av periode 2, $9,0^{\circ}\text{C}$ mer aktiv ved slutten av periode 3, $11,0^{\circ}\text{C}$ mer aktiv ved slutten av periode 4, $11,0^{\circ}\text{C}$ mer aktiv ved slutten av periode 5 og $12,0^{\circ}\text{C}$ mer aktiv ved slutten av periode 6.

På lignende måte er utbyttet i volum-% av C_5+ det beste mål på selektiviteten av katalysatoren ved reformingsreaksjoner. Her viste de ifølge oppfinnelsen anvendte katalysatorer D, E og F et betydelig bedre gjennomsnittlig utbytte under hele forsøket. Eksempelvis viste katalysator E et gjennomsnittlig utbytte av C_5+ på ca. 76 volum-% over hele forsøksperioden i motsetning til det gjennomsnittlige utbytte av sammenligningskatalysatoren C, som var ca. 74,0 volum-%.

Som nevnt tidligere kan stabiliteten av en reformingskatalysator som anvendes for å fremstille et produkt med konstant oktantall, utleses av forandringshastigheten av temperaturen og av utbyttet av C_5+ pr. tidsenhet. Tabell V viser disse verdier for katalysatorene C, D, E og F sammen med de prosentvise vekt-mengder karbon funnet på katalysatorene etter forsøkene.

Tabell V - Gjennomsnittlig stabilitet

Katalysator	$\Delta T, ^{\circ}\text{C}/\text{kl}/\text{kg}^+$	$\Delta \text{C}_5+, \text{Vol}\%/\text{kl}/\text{kg}$	Vektprosent karbon
C	163,6	-12,9	4,90
D	147,7	- 6,3	6,50
E	+ 41,2	+ 2,9	6,53
F	+ 44,5	- 8,6	4,95

⁺) kl/kg = kiloliter nafta tilført pr. kg av katalysatoren

Det vil forstås at disse tall ikke er representative for de tall som man ville oppnå under de mindre strenge betingelser som benyttes i kommersiell praksis, men at de snarere gjenspeiler de strenge betingelser som ble brukt ved forsøket. Det kan sees av tabell V at de ifølge oppfinnelsen anvendte katalysatorer alle

er betydelig mer stabile, såvel med hensyn til temperaturen som med hensyn til utbyttet av C_5^+ , enn sammenligningskatalysatoren. Katalysatoren E hadde faktisk en positiv helling av kurven for utbytte av C_5^+ under den forholdsvis korte forsøksperiode. Av disse data fremgår klart den høyere stabilitet til de ifølge oppfinnelsen anvendte katalysatorer.

Dataene for den prosentvise mengde karbon på katalysatoren viser at de ifølge oppfinnelsen anvendte katalysatorer ikke undertrykker koksannelsen på katalysatoren i noen større grad, med det ser ut til at deres viktigste egenskap er at de er meget mindre ømfintlige overfor nærvær av koks på katalysatoren enn de konvensjonelle reformingskatalysatorer.

Eksempel 3

Dette eksempel viser de uhelige virkninger av nærvær av vann under den foreliggende reformingsprosess.

Katalysatorene som ble benyttet i forsøkene var identiske med katalysator E ifølge eksempel 2.

Alle forsøk ble utført i et anlegg med samme arbeids-skjema drevet under de samme betingelser som i eksempel 2. Således ble det brukt natrium med stor overflate for å tørke det resirkulerte hydrogen. Følgelig var chargematerialet den eneste vannkilde i dette system. Tertiær butylalkohol ble satt til tung Kuwait-nafta ifølge eksempel 2 for å gi de vannmengder som er vist i tabell V.

Hvert forsøk besto av en innledningsperiode som ble etterfulgt av en 24 timers forsøksperiode. Forsøksresultatene er angitt i tabell VI.

Tabell VI - Resultater av forsøk med tilstedeværelse av vann

Forsøk	Vektdeler ppm H_2O i chargen	Temperatur nødvendig for å oppnå ønsket oktantall, °C	C_5^+ Vol%
1	5	514	75,8
2	25	502	74,1
3	50	519	73,0
4	100	525	68,0
5	150	532	65,2
6	500	541	51,2

Det kan sees av denne tabell at ved vannmengder på over 50 ppm sank utbyttet av C_5+ sterkt, mens temperaturen som var nødvendig for å tilveiebringe et oktantal på 100 F-1 klar, øket temmelig hurtig. Antagelig er hydrokrakkingsfunksjonen av ifølge oppfinnelsen anvendte katalysatorer ytterst følsom overfor nærvær av vann, og ved vanninnhold på over ca. 50 ppm (ekvivalent vann) i utgangsmaterialet begynner katalysatorens hydrokrakkingsaktivitet å bli fremherskende og å forårsake sterk nedsettelse av katalysatorens reformingsytelse. Imidlertid kan denne virkning av vannet ha ytterst stor betydning når katalysatoren brukes for hydrokraking.

Eksempel 4

En katalytisk blanding ble fremstilt etter metoden ifølge eksempel 1. Den erholdte katalytiske blanding ble underkastet et tørr-forreduksjonstrinn som angitt i eksempel 1. Den erholdte katalytiske blanding ble deretter forsulfidert ved å bringe den i kontakt med en gassformig blanding med et molforhold H_2/H_2S på ca. 10:1, ved en temperatur av ca. $550^{\circ}C$, et trykk som var blitt høyere enn atmosfæretrykket og en gassromhastighet pr. time på ca. 700. Kontakten ble opprettholdt i ca. 1 time. En analyse av den erholdte forreduserte og forsulfiderte katalysator viste at den inneholdt 0,75 vekt-% platina, 0,2 vekt-% rhenium, 0,85 vekt-% klor og 0,1 vekt-% svovel, alt på elementær basis.

Den erholdte katalysator ble benyttet i et forsøks-reformingsanlegg for å omforme en lett Kuwait nafta som hadde i i tabell VII angitte egenskaper.

Tabell VII - Egenskaper av lett Kuwait-nafta

Destillasjon etter ASTM-forsøksmetode nr. D-86

Begynnelseskokepunkt	82-83°C
10% destillert	92-93°C
30% "	97-98°C
50% "	101-102°C
70% "	117-118°C
Sluttkokepunkt	151-153°C
Spesifikk vekt, ($15,6^{\circ}C/15,6^{\circ}C$)	0,7200 - 0,7181
Parafiner, vol %	76

Naftener, vol %	18
Aromater, vol%	6
Vann, ppm	<1
Svovel, ppm	<1

Arbeidsskjemaet som ble brukt i dette anlegg, var i det vesentlige det samme som det ifølge eksempel 1, med den unntagelse at tørkemidler med stor overflate ble brukt for å tørke både chargematerialer og hydrogenstrømmen som ble innført i anlegget.

Betingelser og målsetting ved forsøket var: ønsket oktantall 96,0 F-1 klar; væskeromhastighet, 1,0 inntil en katalysatorbrukstid på 1,9 kl/kg, og 2,0 deretter; trykk 13,6 ato og molforhold hydrogen/hydrokarbon, 7,0.

Resultatene av dette forsøk er vist i tabell VIII, uttrykt som utbytte av C_5^+ i volum-%, utbytte av H_2 og nødvendig omdannelsestemperatur, som funksjon av brukstiden av katalysatoren målt i kiloliter charge pr. kg katalysator (kl/kg).

Tabell VIII - Resultater av forsøk utført i forsøksanlegget

Katalysatorbrukstid kl/kg	Temp. °C	Utbytte av C_5^+ , vol.% av charge	H_2 -utbytte, m ³ pr. 1000 liter charge
0,07	482	74,0	188
0,35	488	73,0	184
0,7	490	73,9	180
1,05	493	73,5	179
1,4	496	73,0	178
1,75	497	72,8	177

Væskeromhastighet økt til 2,0

2,1	517	73,8	178
2,45	518	73,7	178
2,8	520	73,3	178
3,15	521	73,0	178

Resultatene av dette forsøk viser den betydelige stabilitet til den ifølge oppfinnelsen anvendte katalysator. Særlig bemerkelsesverdig er den iakttatte gjennomsnittlige reduksjon i hastigheten av dannelsen av C_5^+ som var ca. -0,71 vol%/kl/kg,

og temperaturøkningshastigheten på ca. $8,9^{\circ}\text{C}/\text{kl}/\text{kg}$ inntil en katalysatorbrukstid på 1,9 kl/kg, hvilket står i skarp motsetning til den ventede hastighet på ca. $-3,34 \text{ vol}\%/\text{kl}/\text{kg}$ og ca. $9,5^{\circ}\text{C}/\text{kl}/\text{kg}$ for katalysatorer fremstilt på nøyaktig samme måte, men uten innlemmelse av rheniumkomponenten.

Enda mer overraskende er resultatene for en fordobling av væskeromhastigheten ved en katalysatorbrukstid på 1,9 kl/kg. Den ifølge oppfinnelsen anvendte katalysator oppviste en økning i utbyttet og i temperaturstabiliteten under disse betingelser, og dette står i skarp kontrast til den store reduksjon i utbytte av C_5^+ og den ledsagende akselererte ustabilitet av katalysatoren som hittil er blitt erfart ved anvendelse av konvensjonelle platinaholdige reformingskatalysatorer.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for reforming av hydrokarboner i bensinfraksjonen for oppnåelse av en bensinfraksjon med forøket oktantall, hvor nevnte hydrokarboner og en hydrogenstrøm ved reformingsbetingelser bringes i kontakt med en katalytisk blanding omfattende aluminiumoksyd, en platinametallgruppekomponent, en halogenkomponent og en rheniumkomponent, hvilke komponenter er tilstede i mengder som gir 0,1-1,5 vekt-% klorid, 0,05-1,0 vekt-% platinagruppermetall og 0,05-1,0 vekt-% rhenium i blandingen, beregnet som elementer, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene og hydrogenstrømmen bringes i kontakt med den katalytiske blanding under vesentlige vannfrie betingelser.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den totale vannmengde som tilføres i reformingssonen, er mindre eller lik 50 vektdeler pr. million, uttrykt som vekten av ekvivalent vann i hydrokarbonene.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene inneholder mindre enn 20 vektdeler pr. million uttrykt som vekten av ekvivalent vann.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonstrømmen inneholder mindre eller lik 10 volumdeler vann pr. million.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 3 eller 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene og/eller hydrogenstrømmen på i og for seg kjent måte tørkes under anvendelse av egnede tørke-

129634

midler valgt fra krystallinske natrium- eller kalsium-aluminium-silikater, silisiumdioksydgel, aktivert aluminiumoksyd, molekylsikker, vannfritt kalsiumsulfat og natrium med stort overflateareal.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene på i og for seg kjent måte tørkes ved en egnet strippeoperasjon i en fraksjoneringskolonne eller ved kombinasjon av en strippeoperasjon og tørking med et middel valgt fra krystallinske natrium- og kalsium-aluminiumsilikater, silisiumdioksydgel, aktivert aluminiumoksyd, molekylsikker, vannfritt kalsiumsulfat og natrium med stort overflateareal.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1011696

U.S. patent nr. 3296118 (208-100)

R.H. Blom og C.H. Kline: "Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner", Vol. 42 (1963), sider 132-134