

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144115 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 5343/72

(51) Int.Cl.³ B 01 J 31/02

(22) Indleveringsdag 27. okt. 1972

(24) Løbedag 27. okt. 1972

(41) Alm. tilgængelig 30. apr. 1973

(44) Fremlagt 14. dec. 1981

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 29. okt. 1971, 7139151, FR

(71) Ansøger INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS,
92502 - Rueil-Malmaison, FR.

(72) Opfinder Michel Derrien, FR: Bernard Torck, FR: Jean-Pier=
re Franck, FR.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree.

(54) Katalysator samt fremgangsmåde til
fremstilling af samme.

Den foreliggende opfindelse angår en katalysator til isomerisering af mættede aliphatiske eller naphtheniske carbonhydrider, hvilken katalysator omfatter en bærer, der hovedsageligt er baseret på aluminiumoxid, og et halogen og eventuelt et hydrogeneringsmetal eller en forbindelse af et hydrogeneringsmetal indeholdt i grupperne VI eller VIII i det periodiske system.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den yderligere omfatter en organisk forbindelse, der er en quinon eller en aromatisk forbindelse omfattende en aromatisk kerne, der er substitueret med mindst to hydroxy- eller carbonhydridoxygrupper.

Ved isomerisering af mættede aliphatiske eller naphtheniske carbonhydrider ved relativt høje temperaturer, d.v.s. over 300°C , kan isomerisering af C_4 -, C_5 -, C_6 -mættede carbonhydrider gennemføres ved hjælp af klassiske katalysatorer af platinaluminiumoxidtypen med et chlorindhold på omkring 1%. Da isoparaffiners termodynamiske stabilitet formindskes, når temperaturen forøges, er indholdet af isoparaffiner ved den termodynamiske ligevægt ved ovennævnte temperaturer ikke tilstrækkelig stort til at tilvejebringe produktstrømme med højt oktantal, og det er nødvendigt at fraskille n-paraffinerne og eventuelt recirkulere disse. Det er muligt at gennemføre denne reaktion ved lavere temperaturer under anvendelse af katalysatorer, der er baseret på aluminiumchlorid eller forbindelser med aluminium-chlorbindinger. Det er således kendt, at der kan opnås katalysatorer, dels ved at afsætte aluminiumchlorid på aluminiumoxid, der indeholder platin, dels også ved at chlorere en platin-aluminiumoxiddkatalysator på en sådan måde, at chlorindholdet ligger mellem 6 og 10 vægtprocent. Uanset den måde, hvorpå aluminiumchloridet er påført, er disse katalysatorer som sådanne lidt aktive, eller i alt fald deaktiveres de hurtigt, og for at bevare deres katalytiske aktivitet som tiden går, er det nødvendigt kontinuerligt i udgangsmaterialet at indsprøjte en promotor, såsom chlorbrinte som sådan, eller forbindelser, der kan frembringe dette, såsom organiske chlorider. Chlorbrinten genfindes i produktstrømmen og især i organerne til recirkulering af gassen, og dens tilstedeværelse kan føre til korrosionsbesværligheder, hvis spor af vand indføres i systemet. Som helhed udgør denne kontinuerlige tilsætning af en promotor en hæmsko ved brug af denne kendte katalysator.

Den ifølge opfindelsen tilvejebragte katalysator besidder en væsentlig stabil aktivitet og kræver ikke kontinuerlig indføring af en promotor med katalytisk aktivitet, og især ikke kontinuerlig indføring af chlorbrinte eller forbindelser, der kan danne chlorbrinte. Det

forhold, at man undgår en kontinuerlig tilsætning af en uorganisk flygtig syre, og at man nøjes med at indføre en organisk forbindelse, der kun er lidt flygtig under katalysatorens fremstilling, frembyder derfor betydelige fordele.

- 5 Den foreliggende opfindelse angår også fremstilling af ovennævnte katalysator. Denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en bærer, der hovedsagelig er baseret på aluminiumoxid, imprægneres med en organisk forbindelse, der er en quinon eller en aromatisk forbindelse omfattende en aromatisk kerne, der er substitueret med mindst to
- 10 hydroxy- eller carbonhydridoxygrupper og med et halogeneringsmiddel.

- Bæreren består hovedsagelig eller udelukkende af aluminiumoxid. De aluminiumoxider, der især egner sig til brug ved fremstilling af de omhandlede katalysatorer, er porøse aluminiumoxider med stort specifikt overfladeareal og indeholdende hydrogen, der almindeligvis anses for
- 15 at foreligge i form af hydroxylgrupper. Det har f.eks. vist sig, at der opnås fremragende resultater med aluminiumoxider, der er fremstillet ved kalcinering af et β -aluminiumoxidtrihydrat, såsom bayerit eller en blanding af denne form for aluminiumoxid og andre kalcinerede hydratiserede aluminiumoxider. Dog kan aluminiumoxider, der er fremstillet
- 20 ved kalcinering af andre hydratiserede aluminiumoxider, såsom α -aluminiumoxidtrihydraterne eller gibbsit, α -aluminiumoxidmonohydraterne eller de aluminiumoxider, der fås ved hydrolyse af aluminiumalkoholater, ligeledes være egnede. Sådanne aluminiumoxider udmærker sig almindeligvis ved at have et stort specifikt overfladeareal, der sædvan-
- 25 ligvis ligger mellem 180 og 500 m²/g eller endog derover. De mest aktive katalysatorer opnås almindeligvis, når dette overfladeareal er over 200 m²/g, og især, når det er over 300 m²/g. Ikke desto mindre er denne faktor ikke den vigtigste. Forholdet er det, at katalysatorens aktivitet også er afhængig af mængden af hydroxylgrupper på chlore-
- 30 ringstidspunktet. De termiske behandlinger, der gennemføres ved temperaturer på mellem 250 og 800°C til fremstilling af aluminiumoxiderne, bør gennemføres på en sådan måde, at der opnås et stort specifikt overfladeareal og især et optimalt indhold af hydroxylgrupper.

- I visse tilfælde kan det være ønskeligt som bærer at vælge et
- 35 aluminiumoxid, der indeholder en vis procentdel af en eller flere tungt smeltelige oxider, der er udvalgt blandt oxiderne af metaller i det periodiske systems gruppe II til V. Aluminiumoxidet kan således indeholde indtil 50 vægtprocent af oxider, såsom oxider af silicium, titan, beryllium, zirconium eller magnesium.

Det er at foretrække, at aluminiumoxidet indeholder en forholdsvis

ringe mængde af et metal eller forbindelser, der er baseret på metaller, der har en hydrogenerende virkning tilhørende det periodiske systems gruppe VI eller VIII. Det foretrukne metal er et metal fra platingruppen, og mængden heraf kan ligge mellem 0,01 og 5 vægtprocent og lig-

5 ger fortrinsvis mellem 0,1 og 2 vægtprocent. De metaller fra platingruppen, der er særligt egnede, er platin og palladium. Katalysatoren kan også indeholde forbindelser af katalytiske metaller, f.eks. platin-iridium-, platin-ruthenium-, platin-wolfram-, platin-thalliumforbindelser, idet de yderligere metaller kan tilhøre andre grupper i det periodiske

10 system end gruppe VI og gruppe VIII. Metallet bør være bedst muligt fordelt på katalysatorens overflade, og de metoder, der er egnede til brug ved opnåelse af den nødvendige dispersionstilstand, består i enten at udfælde metallet fra platingruppen i form af sulfid eller at imprægnere f.eks. ved hjælp af chlorplatin-syre, idet en homogen

15 imprægnering begunstiges ved til mediet at tilsætte forbindelser, der kan fremkalde en samvirkende kemisorption på bæreren, hvilket i dette tilfælde begunstiger en bedre fordeling af metallet på katalysatorens overflade. Selv om det ikke er ubetinget nødvendigt, er det at foretrække at gennemføre reduktionen af metalforbindelsen ved hjælp af

20 hydrogen forud for chlorering af katalysatoren. En bærer, der er fuldt ud egnet, kan være en kommerciel reformingkatalysator.

Bæreren baseret på aluminiumoxid, hvortil der eventuelt er sat et metal fra platingruppen, skal som nævnt indeholde en aromatisk forbindelse, der er en quinon eller en aromatisk forbindelse omfattende en

25 aromatisk kerne, der er substitueret med mindst to grupper udvalgt blandt hydroxy- og carbonhydridoxygrupper. Quinonen kan indeholde to eller flere oxygrupper og kan være substitueret med et eller flere halogenatomer eller monovalente carbonhydridgrupper, der hver indeholder 1 til 20 carbonatomer. Den aromatiske forbindelse er en forbindelse, der svarer til formlen $(R)_m Ar(Z)_x$, hvor x er et helt tal, der

30 mindst er lig med 2 (fortrinsvis fra 2 til 4), m er lig med 0 eller et helt tal, hvorhos summen $(x + m)$ højst er lig med den maksimale valens af Ar , Ar er en aromatisk gruppe og R et halogenatom eller en monovalent carbonhydridgruppe, der hver indeholder 1 til 20 carbon-

35 atomer, og Z er $-OH$ eller $-OR'$, hvor R' er en monovalent carbonhydridgruppe, f.eks. alkyl, der fortrinsvis har fra 1 til 6 carbonatomer. I disse forbindelser kan visse aromatiske ringe være erstattet med ringe af konjugerede carbonatomer indeholdende heteroatomer, især N og O. Der kan også anvendes en blanding af forbindelser af disse forskellige typer.

Den aromatiske forbindelse er en forbindelse, der indeholder mindst én benzenring med den almene formel $Y_n C_6 H_{4-n} (Z)_2$, hvor Y er en alkylgruppe, en cycloalkylgruppe eller en arylgruppe, der kan være kondenseret med benzenringen eller elektronegative grupper, såsom chlor eller et andet halogen. Y kan f.eks. være methyl, ethyl, 5 n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl eller tertiær butyl; n er et tal, der kan antage værdierne 0, 1, 2, 3 og 4.

En bærer på basis af platin-aluminiumoxid skal ud over en quinon eller en aromatisk forbindelse indeholde en vis procentdel halogen, især chlor. Den mængde halogen, der tilføres katalysatoren, kan ligge 10 mellem 1 og 20 vægtprocent og ligger fortrinsvis mellem 4 og 12 vægtprocent, idet den optimale mængde er afhængig af bærerens specifikke overfladeareal. Det er velkendt, at aluminiumoxid kan chloreres ved hjælp af chloresubstituerede carbonhydrider, hvilket er en kendt fremgangsmåde til fremstilling af aluminiumchlorid ud fra aluminiumoxid. 15 Hvis man på den anden side ønsker at opnå en katalysator, der er aktiv, og som har en acceptabel levetid ved chlorering af en platin-aluminiumoxidbærer, er det kendt, at denne chlorering skal gennemføres på kontrolleret måde og især på en sådan måde, at reaktionen ikke går videre til aluminiumchlorid, idet aluminiumchlorid sublimerer 20 ved 180°C. Dette er årsagen til, at valget af chloreret carbonhydrid til brug ved disse kendte chloreringer er af stor vigtighed.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af ovennævnte katalysator. Denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en 25 bærer, der hovedsagelig er baseret på aluminiumoxid, imprægneres med en organisk forbindelse, der er en quinon eller en aromatisk forbindelse omfattende en aromatisk kerne, der er substitueret med mindst to hydroxy- eller carbonhydridoxygrupper og med et halogeneringsmiddel.

Det er blevet konstateret, at når katalysatoren er imprægneret med en polyhydroxy- eller polyoxoaromatisk forbindelse, kan chloreringen 30 føres meget videre, uden at aluminiumchloridet sublimerer og føres bort fra chloreringsreaktoren under behandlingen. Bæreren kan derfor chloreres meget kraftigere, og herudover kan chloreringen af katalysatorens overflade gennemføres på en langt mere regelmæssig måde. Til gennemførelse af denne chlorering kan man følgelig vælge et hvilket 35 som helst chloreret carbonhydrid, idet valget udelukkende dikteres af den mængde chlor, der ønskes påført katalysatoren, men visse carbonhydrider er bedre chloreringsmidler end andre. Behandlingen gennemføres i nærværelse af reduktionsmidler, såsom polyhydroxyaromatiske forbindelser.

Det er som ovenfor forklaret ønskeligt at gennemføre denne chlorering efter imprægnering med den polyhydroxy- eller polyoxoaromatiske forbindelse, men dette er ikke en betingelse, og man kan opnå en hensigtsmæssig katalysator ved indføring af den aromatiske forbindelse efter chlorering af aluminiumoxidet.

Chloreringen kan gennemføres i nærværelse af reduktionsmidler som anført ovenfor ved hjælp af chlorerede carbonhydrider som f.eks. carbontetrachlorid i en inaktiv gas eller en oxiderende gas. Eksempler på den gas, der kan anvendes ved denne chlorering, er nitrogen, oxygen eller luft. Chloreringen kan gennemføres ved en temperatur på f.eks. mellem 120 og 600°C.

Andre halogeneringsmidler, der tidligere er foreslået til brug ved fremstilling af isomeriseringskatalysatorer, der indeholder et halogen, kan anvendes, f.eks. gasformige halogener og gasformige uorganiske forbindelser af halogener, f.eks. SOCl_2 , SO_2Cl_2 og S_2Cl_2 . Af organiske forbindelser kan der nævnes chloroform, methylenchlorid og hexachlorethan.

Imprægneringen af katalysatoren med en poly(hydroxy, carbonhydridoxy eller oxo)aromatisk forbindelse kan gennemføres ved hjælp af almindeligt kendt imprægneringsteknik, såsom ved f.eks. at bringe katalysatoren i kontakt med en opløsning af den valgte forbindelse i et passende opløsningsmiddel, f.eks. vand, et chloreret carbonhydrid eller et mættet eller umættet carbonhydrid. Efter imprægnering kan katalysatoren indeholde fra 0,001 til 20 vægtprocent og fortrinsvis fra 0,01 til 10 vægtprocent af den aromatiske forbindelse.

Tilførslen af den aromatiske forbindelse kan gennemføres under chloreringen under anvendelse af en opløsning af nævnte forbindelse i chloreringsmidlet eller ved at tilføre nævnte forbindelse i den inaktive gas, der benyttes under chloreringen.

Man kan også først chlorere katalysatoren og derefter tilføre den aromatiske forbindelse opløst i det carbonhydrid, der skal isomeriseres.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er især anvendelig til isomerisering af aliphatiske eller naphtheniske carbonhydrider, idet den gør det muligt at opnå produkter, som har et højere oktantal end udgangsmaterialets, og som derfor kan anvendes i brændstoffer, d.v.s. forgrenede og/eller uforgrenede naphtheniske eller aliphatiske carbonhydrider med 4 carbonatomer eller derover, der har et øvre kogepunkt på 200°C, og især aliphatiske eller naphtheniske carbonhydrider med fra 4 til 7

carbonatomer pr. molekyle som f.eks. n-butan, n-pentan, n-hexan, methylpentaner, methylcyclopentan, cyclohexan, heptan eller blandinger heraf. Hvis man ønsker at isomerisere udelukkende n-paraffiner, kan udgangsmaterialet forbehandles for at skille n-paraffinerne fra de andre carbonhydrider under anvendelse af kendte adskillelsesfremgangsmåder, såsom f.eks. molekylsigter. Som eksempler på industrielle blandinger, der indeholder disse carbonhydrider, kan der nævnes topprodukterne fra direkte destillation eller fraktioner af let naphtha og lette fraktioner fra dampkrakning.

Ved fremgangsmåden til isomerisering af mættede carbonhydrider bringes udgangsmaterialet i kontakt med katalysatoren, der er beskrevet ovenfor, i nærværelse af hydrogen og ved en temperatur på mellem 25 og 400°C, især mellem 80 og 180°C. Carbonhydriderne kan opholde sig i reaktoren, dels i væskeform, dels i gasform, og reaktionen kan gennemføres ved et tryk, der ligger mellem atmosfæretryk og 150 kg/cm², fortrinsvis mellem 10 og 70 kg/cm². Reaktionen skal gennemføres i nærværelse af hydrogen med et molforhold mellem hydrogen og carbonhydrid, der f.eks. ligger mellem 0,01 og 20 og fortrinsvis ligger mellem 1,5 og 10. Rumhastigheden for indføring af carbonhydrid i reaktoren ligger mellem 0,05 og 10 rumfang/rumfang/time og fortrinsvis mellem 0,2 og 5,0 rumfang/rumfang/time.

Udgangsmaterialet skal hensigtsmæssigt være befriet for svovl, vand og aromatiske carbonhydrider.

Fremstilling af katalysatoren og dennes anvendelse til isomerisering af paraffiner ved lav temperatur vil blive belyst nærmere i de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

100 g af en kommerciel reforming katalysator, der består af et aluminiumoxid indeholdende 0,35 vægtprocent platin og 0,4 vægtprocent chlor indføres i en isomeriseringsreaktor og opvarmes til 200°C i en nitrogenstrøm med en gennemstrømningsmængde, der er lig med 600 liter/ liter katalysator/time. Nitrogenet mættes derefter med carbonte-trachlorid. Man lader så 25 cm³ CCl₄ passere i løbet af 2 timer. Reaktoren opvarmes derefter til 300°C, og der indføres dernæst 25 cm³ CCl₄ i løbet af 2 timer med den samme nitrogengennemstrømningsmængde. Den opnåede katalysator indeholder derpå 0,34 vægtprocent platin og 10,5 vægtprocent chlor. Med denne katalysator gennemføres isomerisering af n-pentan under følgende driftsbetingelser:

Temperatur i isomeriseringsreaktoren: 150°C
 Tryk i reaktoren: 20 kg/cm^2
 Rumhastighed: 1 rumfang/rumfang/t.
 Vandindhold i n-pentanet: <20 milliontedele.

5

Produkterne, der analyseres ved hjælp af gasfasechromatografi, har en sammensætning, der er anført i nedenstående tabel I.

Tabel I

10

10	Tid i timer						
	Produkt, vægtprocent	Fødemateriale	10	15	20	30	50
15							
	Carbonhydri-						
	der $< C_5$	$\leq 0,05$	0,12	0,06	0,05	0,05	0,04
	Isopentan	0,4	8,38	10,52	11,83	11,94	11,89
	n-pentan	99,1	91,22	89,19	87,90	87,77	87,83
	Cyclopentan	0,5	0,28	0,23	0,22	0,24	0,24
20							

20

Eksempel 2

100 g af en kommerciel reforming katalysator, der består af et aluminiumoxid indeholdende 0,35 vægtprocent platin og 0,4 vægtprocent chlor imprægneres med en opløsning af pyrocatechol i chloroform ved
 25 stuetemperatur og på en sådan måde, at indholdet af pyrocatechol efter fordampning af chloroformet er lig med 3 vægtprocent. Katalysatoren opvarmes derefter til 150°C i løbet af 2 timer under en nitrogenstrøm. Katalysatoren indføres derefter i en isomeriseringsreaktor, der er opvarmet til 200°C i en nitrogenstrøm. Katalysatoren bringes derefter i kontakt med fordampet carbontetrachlorid ved hjælp af en nitrogenstrøm, hvis gennemstrømningsmængde er lig med 600 liter/liter katalysator/time. Der indføres således 25 cm^3 carbontetrachlorid i løbet af 2 timer. Reaktoren opvarmes derefter til 300°C , og med samme gennemstrømningsmængde for nitrogen indføres der påny 25 cm^3 carbontetrachlorid i løbet af 2 timer. Den opnåede katalysator indeholder herefter
 30 0,35 vægtprocent platin og 11 vægtprocent chlor. Med den således behandlede katalysator gennemføres der isomerisering af n-pentan. Forsøgsbetingelserne er følgende:

	Temperatur i isomeriseringsreaktoren:	150°C
	Tryk i reaktoren:	20 kg/cm ²
	Molforhold H ₂ /carbonhydrid:	4
	Rumhastighed:	1 rumfang/rumfang/t.
5	Vandindhold i n-pentan:	<20 milliontedele.

Produkterne, der analyseres ved hjælp af gasfasechromatografi, har en sammensætning, der er anført i nedenstående tabel II.

10

Tabel II

Tid i timer						
Produkt, vægtprocent	Fødemateriale	10	20	50	100	300
Carbonhydri-						
der < C ₅	< 0,05	0,1	0,15	0,12	0,10	0,10
Isopentan	0,4	36,0	44,0	60,0	58,0	59,0
n-pentan	99,1	63,57	55,55	39,59	41,61	40,6
20 Cyclopentan	0,5	0,33	0,30	0,29	0,29	0,30

Eksempel 3

Den samme katalysator som den, der er benyttet i eksempel 2, imprægneres med pyrocatechol på en sådan måde, at indholdet af pyrocatechol efter fordampning af chloroform er lig med 0,5 vægtprocent. Der gennemføres den samme behandling som i det foregående eksempel, og der gennemføres isomerisering af n-pentan under de samme betingelser som ovenfor. Produkterne, der analyseres ved hjælp af gasfasechromatografi, har en sammensætning, der er anført i nedenstående tabel III.

35

Tabel III

5	Tid i timer		Fødemateriale	10	20	30	50	80
	Produkt, vægtprocent							
10	Carbonhydrider < C ₅	≤ 0,05	0,15	0,17	0,15	0,12	0,10	
	Isopentan	0,4	45,0	55,0	61,2	68,3	72,5	
	n-pentan	99,1	54,55	45,5	38,3	31,3	27,1	
	Cyclopentan	0,5	0,3	0,33	0,35	0,28	0,30	

Eksempel 4

- 15 100 g af en kommerciel reforming katalysator, der består af et aluminiumoxid indeholdende 0,35 vægtprocent platin og 0,35 vægtprocent chlor, imprægneres med en opløsning af tetrachlorhydroquinon i chloroform ved almindelig temperatur og på en sådan måde, at indholdet af tetrachlorhydroquinon efter fordampning af chloroform er lig med
- 20 1,5 vægtprocent. Katalysatoren opvarmes til 150°C i 2 timer under en nitrogenstrøm. Katalysatoren indføres derefter i en isomeriseringsreaktor, der er opvarmet til 200°C i en nitrogenstrøm. Chloreringen gennemføres på samme måde som beskrevet i ovenstående eksempler. Der gennemføres derefter isomerisering af n-pentan under de forsøgsbetingelser, der er defineret nedenfor:
- 25

- Temperatur i isomeriseringsreaktoren: 110°C
- Tryk i reaktoren: 20 kg/cm²
- Molforhold H₂/carbonhydrid: 4
- 30 Rumhastighed: 1,5 rumfang/rumfang/t.

Produkterne, der analyseres ved hjælp af dampfasechromatografi, har den sammensætning, der er anført i nedenstående tabel IV.

Tabel IV

5	Tid i timer		10	20	30	50
	Produkt, vægtprocent	Fødemateriale				
10	Carbonhydrider < C ₅	≤ 0,05	0,20	0,20	0,15	0,1
	Isopentan	0,4	30,0	35,5	40,0	45,5
	n-pentan	99,1	69,5	63,97	59,55	54,1
	Cyclopentan	0,5	0,3	0,33	0,3	0,3

Eksempler 5-16

- 15 100 g af en katalysator, der består af et aluminiumoxid, hvis indhold af γ -aluminiumoxid er omkring 80 vægtprocent, og som har et overfladeareal på 400 m²/g samt indholder 0,3 vægtprocent platin (0% i eksempel 16), imprægneres med en opløsning af polyhydroxy- eller polyoxoaromatisk (eller polyalkoxyaromatisk) forbindelse i chloroform ved
- 20 stuetemperatur på en sådan måde, at indholdet af aromatisk forbindelse efter fordampning af opløsningsmidlet er lig med den vægtprocent i forhold til katalysatoren, der er anført i nedenstående tabel V. Katalysatoren indføres derefter i en isomeriseringsreaktor, der er opvarmet til 200°C i en nitrogenstrøm. Derefter indføres der carbontetrachlorid
- 25 indeholdt i en nitrogenstrøm med en gennemstrømningsmængde på 600 liter/ liter katalysator/time. Der indføres således 18 cm³ CCl₄ i 1 time. Temperaturen i reaktoren forøges derefter til 280°C, og med samme gennemstrømningsmængde nitrogen indføres der atter 18 cm³ CCl₄ på 1 time. Med den således behandlede katalysator gennemføres der isomeri-
- 30 sering af en let benzin, hvis procentvise vægtsammensætning er følgende: 17,6% isopentan, 28,0% n-pentan, 24,7% isohexaner, 24,6% n-hexan, 4,1% naphthener, 1% heptan. Forsøgsbetingelserne var følgende:

35	Temperatur i isomeriseringsreaktor:	130°C
	Tryk i reaktoren:	20 kg/cm ²
	Molforhold H ₂ /carbonhydrider:	4
	Gennemstrømningsmængde af let benzen:	1 rumfang/rumfang/t.
	Vandindhold i udgangsmaterialet:	<10 milliontedele.

De opnåede resultater er anført i nedenstående tabel V, hvor der er anført den procentvise mængde i forhold til katalysatoren af den givne aromatiske forbindelse og en analyse af produktstrømmen efter 50 og 100 timers drift.

Tabel V.

Eksem- pel nr.	Forbindelsens art	Mængde, vægt- procent	Analyse af produktstrøm efter 50 timer			Analyse af produktstrøm efter 100 timer		
			< C ₅	% ΣC ₅	%iso C ₅ ΣC ₆	< C ₅	% ΣC ₅	%iso C ₅ ΣC ₆
5	Resorcinol	1,1	0,25	75,5	87,3	0,20	76,5	87,2
6	Chlorhydroquinon	1,6	0,35	72,5	82,5	0,25	73,0	83,0
7	Tetrafluorquinon	3,0	0,20	70,5	78,0	0,15	69,0	77,0
8	2,5-dichlor-3,6- dihydroxyquinon	4,0	0,15	71,0	81,5	0,15	72,0	82,0
9	Pyrogallol	2,5	0,10	70,5	79,5	0,10	71,5	80,0
10	2,3-dihydroxynaphthalen	0,5	0,15	58,5	67,5	0,10	57,5	67,0
11	Anthraquinon	5,0	0,10	57,0	68,0	0,10	58,5	69,5
12	Alizarin	3,5	0,35	72,5	86,0	0,25	74,0	86,5
13	1,2,7-trihydroxyanthra- quinon	6,0	0,15	58,5	68,5	0,10	58,0	68,6
14	1,2,3-trimethoxybenzen	3,0	0,25	68,5	78,0	0,15	71,0	81,0
15	4-methoxyphenol	2,0	0,20	65,0	72,5	0,15	70,5	80,5
16 *)	4-methoxyphenol	2,0	0,80	62,0	71,0	0,85	60,5	70,0

*) Katalysator uden platin.

Eksempel 17

100 g af en katalysator, der består af et aluminiumoxid, hvis indhold af η -aluminiumoxid er over 60%, hvis overfladeareal er lig med 300 m²/g, og som indeholder 0,35 vægtprocent platin, indføres i en isomeriseringsreaktor og opvarmes til 280°C i en nitrogenstrøm, hvis gennemstrømningsmængde er lig med 600 liter/liter katalysator/time. Efter 1 times skylning med nitrogen indføres der carbontetrachlorid. Man lader således 30 cm³ CCl₄ passere i 1 time. Den således opnåede katalysator indeholder herefter 0,33 vægtprocent platin og 6,7 vægtprocent chlor. Efter skylning med nitrogen ved 280°C formindskes temperaturen til 150°C, og nitrogenet erstattes med hydrogen. Der indføres derefter en opløsning af benzoquinon i n-pentan (2 g/liter), hvis gennemstrømningsmængde er lig med 100 cm³/time. Man lader således 200 cm³ af denne opløsning passere. Derefter gennemføres isomerisering af n-pentan under de nedenfor anførte betingelser:

Temperatur i isomeriseringsreaktor:	120°C
Tryk i reaktor:	20 kg/cm ²
Molforhold H ₂ /carbonhydrid:	3
Gennemstrømningsmængde af n-C ₅ (rumfang/rumfang/time):	1 rumfang (væske) pr. rumfang katalysator pr. time
Indhold af vand i n-C ₅	<10 milliontedele.

Produkterne, der analyseres ved hjælp af gasfasechromatografi med tiden, har den sammensætning, der er anført i nedenstående tabel VI.

Tabel VI

Tid i timer						
Produkt, vægtprocent	Fødemateriale	10	20	40	80	120
Carbonhydri-						
der < C ₅	< 0,05	0,15	0,25	0,27	0,30	0,29
Isopentan	0,4	36,0	46,0	55,2	60,3	60,0
n-pentan	89,1	63,53	53,4	44,2	39,2	39,5
Cyclopentan	0,5	0,32	0,35	0,33	0,20	0,21

Eksempel 18

50 g af en kommerciel reforming katalysator, der består af et γ -aluminiumoxid med et overfladeareal på $250 \text{ m}^2/\text{g}$ og indeholder 0,34 vægtprocent platin, indføres i en isomeriseringsreaktor og opvarmes til 290°C i en nitrogenstrøm, hvis gennemstrømningsmængde er lig med 600 liter/liter katalysator/time. Efter 1 times skylning med nitrogen indføres der en opløsning af 1,2-dimethoxybenzen i carbontetrachlorid, der indeholder 5 vægtprocent 1,2-dimethoxybenzen, og hvis gennemstrømningsmængde er lig med $12 \text{ cm}^3/\text{time}$. Efter skylning med nitrogen ved 290°C formindskes temperaturen til 150°C , og nitrogenet erstattes med hydrogen. Der gennemføres derefter isomerisering af n-pentan ved følgende driftsbetingelser:

Temperatur i isomeriseringsreaktor:	150°C
Tryk i reaktoren:	20 kg/cm^2
Molforhold $\text{H}_2/\text{carbonhydrider}$	2,5
Gennemstrømningsmængde for n- C_5 :	1 rumfang/rumfang/t.
Indhold af vand i n- C_5 :	<10 milliontedele.

Produkterne, der analyseres ved hjælp af dampfasechromatografi, har den sammensætning, der er anført i nedenstående tabel VII.

Tabel VII

Tid i timer						
Produkt, vægtprocent	Fødemateriale	10	20	50	80	120
Carbonhydrider < C_5						
Isopentan	0,4	30,0	42,3	50,8	55,1	55,3
n-pentan	99,1	69,4	57,2	48,7	44,4	44,08
Cyclopentan	0,5	0,48	0,35	0,33	0,30	0,30

P a t e n t k r a v

1. Katalysator til isomerisering af mættede aliphatiske eller naph-
theniske carbonhydrider, hvilken katalysator omfatter en bærer, der
hovedsageligt er baseret på aluminiumoxid, og et halogen og eventuelt
5 et hydrogeneringsmetal eller en forbindelse af et hydrogeneringsmetal
indeholdt i grupperne VI eller VIII i det periodiske system, k e n d e-
t e g n e t ved, at katalysatoren yderligere omfatter en organisk
forbindelse, der er en quinon eller en aromatisk forbindelse omfattende
en aromatisk kerne, der er substitueret med mindst to hydroxy- eller
10 carbonhydridoxygrupper.

2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
mængden af organisk forbindelse er fra 0,001 til 20 vægtprocent og af
halogen fra 1 til 20 vægtprocent.

3. Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator ifølge krav 1,
15 k e n d e t e g n e t ved, at en bærer, der hovedsagelig er baseret
på aluminiumoxid, imprægneres med en organisk forbindelse, der er en
quinon eller en aromatisk forbindelse omfattende en aromatisk kerne,
der er substitueret med mindst to hydroxy- eller carbonhydridoxy-
grupper, og med et halogeneringsmiddel.

20 4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at
der før indføring af den organiske forbindelse indføres en forbindelse
af et metal fra et af det periodiske systems gruppe VI og/eller VIII.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at
den organiske forbindelse indføres først og derefter halogeneringsmid-
25 let.

Fremdragne publikationer:
