



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8501946**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze voor het voortbrengen van aromatische verbindingen uit een paraffinen-bevattend aanvoermateriaal.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C07C 5/41, B01J 23/06.
- ⑦1 Aanvrager: Cosden Technology, Inc. te Wilmington, Delaware, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag^e Nr. 8501946.
- ②2 Ingediend 8 juli 1985.
- ③2 Voorrang vanaf 1 augustus 1984.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 636852 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 maart 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het voortbrengen van aromatische verbindingen uit een paraffinen-bevattend aanvoermateriaal.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het voortbrengen van aromatische verbindingen uit een paraffinen-bevattend aanvoermateriaal.

- Verschillende bekende processen omvatten de
- 5 omzetting van paraffinische koolwaterstoffen tot aromatische. Het Amerikaanse octrooi 4.347.395 beschrijft bijvoorbeeld een proces voor het voortbrengen van aromatische verbindingen door contact van een gasvormig koolwaterstofaanvoermateriaal, dat overheersend paraffinische
- 10 koolwaterstoffen van 2 tot 6 koolstofatomen bevat, met zuurstof of lucht in aanwezigheid van een katalysatorsysteem voor het converteren van ten minste een gedeelte van de aangevoerde koolwaterstoffen tot vloeibare aromatische koolwaterstoffen. Het katalysatorsysteem omvat
- 15 een kristallijne zeolietkatalysator in combinatie met een metaal of metaaloxysyde-oxydatieve dehydrogeneringscomponent. Geschikte dehydrogeneringscomponenten omvatten ijzer-III-oxyde, kaliumoxyde en chroomoxyde en een mengsel van ijzerferriet en een oxyde van een metaal, gekozen uit
- 20 de groep bestaande uit cerium, zink, mangaan, lood en mengsel daarvan. Andere oxydatieve dehydrogeneringscomponenten omvatten een combinatie van de oxyden van chroom, molybdeen en fosfor, of de oxyden van niobium, vanadium en molybdeen. De zeolitische en oxydatieve dehydrogenerings-
- 25 component kan aanwezig zijn in gescheiden zones, in een enkele zone, of bij voorkeur wordt een samengesteld mengsel van de twee bereid door ionenwisseling of ten minste gedeeltelijke impregnering van de dehydrogeneringscomponent in het zeolietmateriaal.
- 30 Het Amerikaanse octrooischrift 4.288.645 beschrijft de bereiding van aromatische koolwaterstoffen en waterstof uit een lichtgewicht koolwaterstofmateriaal, dat ten minste 50 gew. % propaan bevat. De conversie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 400-700°C en een druk van tussen
- 35 5 en 10 bar in aanwezigheid van kristallijn silikaat, dat zink als promotor bevat. Het zink is aanwezig in een

hoeveelheid binnen het gebied van 0,05-20 gew. %, bij voorkeur 0,1-5 gew. % en kan worden geïncorporeerd in het silikaat door ionenwisseling of impregnatie. Het Amerikaanse octrooischrift 4.291.182 beschrijft een proces overeenkomstig aan dat van het Amerikaanse octrooischrift 4.288.645, uitgezonderd, dat de stroom aanvoermateriaal meer dan 50 gew. % butanen bevat.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.403.044 beschrijft een groot aantal conversietechnieken, waaronder aromatiseringsprocedures, die gebruik maken van aanvoerstromen, gekozen uit de klasse van koolmonoxyde en waterstofmengsels, acyclische organische verbinding, alifatische en/of cycloalifatische koolwaterstoffen en mengsels daarvan. Een grote verscheidenheid van op silicaliet gebaseerde katalysatorsystemen worden beschreven voor gebruik bij de conversietechnieken. De katalysatorsystemen, gebaseerd op silicaliet als drager, omvatten metaal en metaalcombinaties van nikkel, koper, zink, cadmium, platina, palladium, nikkel-wolfraam, kobalt-molybdeen, nikkel-molybdeen, zink-palladium, zink-koper, en zink-rhenium. Andere metaalcombinaties omvatten ijzer-chroomoxyde, en zinkoxyde-chroomoxyde. De afzetting van de metaalcombinaties op het silicaliet kan geschieden door impregnering.

Volgens de uitvinding wordt nu een nieuwe en verbeterde werkwijze verschaft voor het voortbrengen van aromatische verbindingen uit een paraffinen-bevattend aanvoermateriaal. Bij het uitvoeren van de uitvinding wordt het aanvoermateriaal geleid in een reactiezone, welke een katalysatorsysteem bevat, dat bestaat uit een discreet fysisch mengsel van een vormselectieve kristallijne siliciumdioxydepolymorfe silicaliethomologeringskatalysator en een metaal of metaaloxidedehydrogeneringskatalysator. In de reactiezone wordt het aanvoermateriaal geleid in contact met het katalysatorsysteem bij een temperatuur, die voldoende is om de dehydrogenering te veroorzaken van paraffinische koolwaterstoffen tot olefinen, de oligomerisatie van de olefinische koolwaterstoffen tot cyclische naftenen, en de aromatisering van de naftenen. De temperatuur en drukcondities van de

reactiezone en de relatieve concentraties van de silicalietkatalysator en de dehydrogeneringskatalysator worden zodanig gehouden, dat een relatie wordt verschaft tussen de thermodynamische voorwaarden van de dehydrogenering van de paraffinische koolwaterstoffen en de kinetische van de dehydrogenerings- en oligomerisatiereacties voor het beperken van de olefineconcentratie binnen de reactiezone tot een gewenste waarde. Deze waarde is voldoende laag, opdat de olefineconcentratie niet zal resulteren in aanzienlijke verkooksing van het katalysatorsysteem.

De olefineconcentratie kan worden beperkt door thermodynamische voorwaarden, kinetische voorwaarden, of een combinatie van beide. Bij voorkeur is de snelheidsconstante voor de oligomerisatiereactie groter dan de snelheidsconstante voor de dehydrogeneringsreactie, waardoor de olefineconcentratie wordt begrensd tot een waarde, die minder is dan de evenwichtsconcentratie bij de druk en temperatuur van de reactiezone. Een voorkeursolefinconcentratie in de reactiezone is 10 mol % of minder, gebaseerd op de paraffinen in het aanvoermateriaal. Het heeft verder de voorkeur, dat de snelheidsconstante voor de aromatiseringsreactie groter is dan de snelheidsconstante voor de oligomeriseringsreactie.

Bij een verder aspect van de uitvinding worden gasvormige en vloeibare effluënten separaat weggenomen uit de reactiezone en worden C_3 - C_5 koolwaterstoffen gescheiden van de gasvormige en vloeibare effluënten en gerecycleerd naar de reactiezone. Bij een voorkeursuitvoering van de uitvinding is de dehydrogeneringskatalysator zinkoxyde. De gewichtsverhouding van zinkoxyde tot silicaliet ligt gewoonlijk binnen het gebied van 0,1-1 en bij voorkeur binnen het gebied van 0,4-1.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht met verwijzing naar de tekening, welke een stroomschema geeft van een aromatiseringsproces, uitgevoerd volgens de onderhavige uitvinding.

De onderhavige uitvinding voorziet in een werkwijze waarbij nagenoeg zuivere aromatische koolwaterstoffen worden afgeleid van paraffinische koolwaterstoffen door

conversie over een katalysatorsysteem, dat bestaat uit een discreet fysisch mengsel van een vorm-selectieve silicalietkatalysator en een metaal of metaaloxidedehydrogeneringskatalysator. De paraffinische koolwaterstoffen in het aanvoermateriaal kunnen de vorm hebben van gesubstitueerde of ongesubstitueerde alkanen, die 2 tot ongeveer 16 koolstofatomen bevatten. Bij voorkeur bestaat het aanvoermateriaal in wezen uit C_3 - C_5 koolwaterstoffen zonder aanzienlijke vertakking.

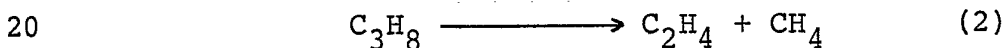
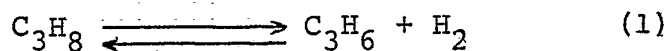
De conversie van paraffinen tot aromatische koolwaterstoffen kan worden uitgedrukt in termen van een drietrapsproces, omvattende dehydrogenering, oligomerisatie, en aromatisatie. Hoewel de reactietrappen zullen worden beschreven als opeenvolgend optredende, zal het duidelijk zijn, dat alle drie reacties simultaan plaatsvinden binnen de reactiezone. De eerste reactietrap omvat de dehydrogenering van paraffinen voor het vormen van olefinen. Olefinen kunnen worden afgeleid van paraffinen door direkte dehydrogenering van een paraffine onder het vormen van de corresponderende olefine en waterstof of door koolstof-koolstofsplitsing onder het voortbrengen van lagere alkanen en olefinen. Bij temperaturen, die thermodynamisch de dehydrogenering begunstigen, dat wil zeggen temperaturen van ongeveer $500-700^{\circ}\text{C}$, wedijvert de direkte dehydrogeneringsreactie met de koolstof-koolstofopsplitsing. Bij deze temperaturen en in afwezigheid van een dehydrogeneringskatalysator is het overheersende mechanisme opsplitsing van de koolstof-koolstofbinding (C-C), welke een lagere bindingsenergie heeft dan de koolstof-waterstofbinding (C-H). Des te hoger het alkaan is, des te groter is de tendens naar koolstof-koolstofopsplitsing. Aldus is in het geval van ethaan de enige reactie, die leidt tot olefineproductie, direkte dehydrogenering. In het geval van propaan zijn twee ontledingsreacties mogelijk; één leidende tot propyleen en vrije waterstof, de ander tot ethyleen en methaan, waarbij de laatste in geringe mate overheerst. In het geval van butaan is de overheersende reactie opsplitsing aan het einde van de koolstofketen onder het voortbrengen van propyleen en methaan, waarbij de eerstvolgende overheersende reactie opsplitsing van de

inwendige koolstofatomen onder het voortbrengen van ethaan en ethyleen is. Slechts in geringe mate vindt een direkte dehydrogenering, resulterende in butenen en vrije waterstof, plaats. Zoals hierna in meer detail zal worden
5 beschreven, omvat de onderhavige uitvinding het gebruik van een dehydrogeneringskatalysator, die zorgt voor een voorkeursversnelling van de dehydrogeneringsreacties ten opzichte van de koolstof-koolstofopsplitsingsreactie.

In de tweede trap van het conversieproces onder-
10 gaan de olefinen oligomerisatie onder het voortbrengen van cyclische naftenen. Deze naftenen worden vervolgens gedehydrogeneerd in de derde trap van het conversieproces onder het voortbrengen van de corresponderende aromatische verbindingen. De cyclische naftenen omvatten verzadigde
15 cycloalkanen en onverzadigde alicyclische verbindingen, waarbij de eerste overheersend zijn. De overheersende cyclische naftenen, voortgebracht in de tweede trap, zijn zesledige cyclische ringen, gesubstitueerd met één of twee alkylgroepen, bevattende een totaal van 1-12 kool-
20 stofatomen. Deze cyclische naftenen worden gedehydrogeneerd onder het voortbrengen van de corresponderende aromatische koolwaterstoffen, bijvoorbeeld benzeen, toluen, ethylbenzeen, xylenen en andere alkyltoluenen. Zoals de vakman bekend zal zijn, kan een chemische reactie thermo-
25 dynamisch worden gekenmerkt door zijn evenwichtsconstante K , en kinetisch door zijn snelheidsconstante k . De evenwichtsconstante is een maat voor de produkt- en reactiemiddelconcentraties bij evenwicht en de snelheidsconstante is een maat voor de snelheid, waarbij de
30 reactie plaatsvindt. De evenwichten van de betrokken reacties in het hiervoor genoemde conversieproces kunnen thermodynamisch worden bestuurd door het variëren van de temperatuur en druk. De snelheden, waarmee de reacties voortgaan, zijn functies van produkt- en reactiemiddel-
35 concentraties, temperatuur, druk en katalytische activiteiten, zoals de vakman duidelijk zal zijn. Samengevat bepalen de thermodynamische eigenschappen van een chemische reactie de relatieve hoeveelheid van een produkt, gevormd door de reactie, en bepalen de kinetische eigen-
40 schappen van de reactie de snelheid, waaronder het produkt

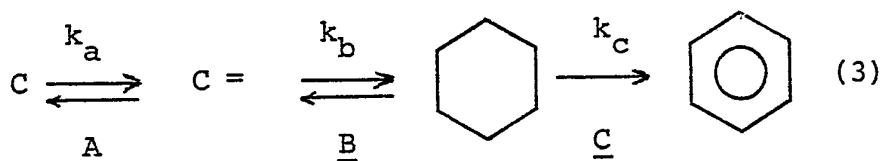
wordt gevormd. Bij de onderhavige uitvinding worden de chemische thermodynamische eigenschappen van de initiële reactietrap en de kinetische eigenschappen van de opvolgende reactietrappen in evenwicht gebracht door het gebruikmaken van geschikte reactiecondities en katalysatoren voor het vermijden van overmatige olefine-accumulatie binnen de reactiezone zonder ongewenste conversie van olefine tot naftenen en vervolgens dehydrogenering tot aromaten te beperken. Terwille van de eenvoud zal de uitvinding allereerst in detail worden beschreven met verwijzing naar de conversie van propaan tot aromatische koolwaterstoffen. Het zal evenwel duidelijk zijn, dat de hiervolgende beschrijving evenzeer toepasbaar is op andere paraffinen en mengsels van paraffinen.

De pyrolytische ontleding van propaan onder het voortbrengen van een olefine geschiedt volgens één van de twee volgende vergelijkingen:



Reactie (1) is de thermisch het minst gunstige reactie en bij de betrokken temperaturen sterk reversibel, terwijl reactie (2) in wezen irreversibel is en een evenwichtsconstante heeft, die groter is dan de evenwichtsconstante voor reactie (1) in verschillende ordes van grootte. Bij een temperatuur van 527°C bijvoorbeeld bedragen de evenwichtsconstanten voor de reacties (1) en (2) ongeveer respectievelijk 0,04 en 60. Bij deze temperatuur en een druk van 6,9 bar is de evenwichtsconcentratie van olefine, voortgebracht door reactie (1), 8 mol % in tegenstelling met 95 mol % voor reactie (2).

De in het voorgaande beschreven reactietrappen kunnen worden aangeduid als opeenvolgende reacties A, B C, en schematisch als volgt worden geïllustreerd:



In vergelijking (3) zijn paraffinen aangegeven door C, olefinen door C=, naftenen (cycloalkanen) door  en aromatischen door . Reactie A representeert de conversie van paraffinen tot olefinen, reactie B de oligomerisatie van de olefinen onder het vormen van cyclische naftenen, en reactie C de aromatisering van de naftenen door dehydrogenering. Er zij aan herinnerd, dat de olefineconversietrap, gerepresenteerd door reactie A, geschiedt via directe dehydrogenering uitsluitend in het geval van ethaan, en in het geval van propaan en de zwaardere paraffinen door directe dehydrogenering en koolstof-koolstofopsplitsing, waarbij de laatste naar verhouding groter wordt, als het molecuulgewicht van het aanvoermateriaal toeneemt. De snelheidsconstante voor de produktie van olefinen is aangegeven door k_a . De snelheidsconstante voor oligomerisatie van olefinen tot naftenen is aangegeven door k_b , en de snelheidsconstante voor reactie C, de dehydrogenering van de naftenen voor het voortbrengen van aromatischen, is aangegeven met k_c . In vergelijking 3 is de reactie A in sterke mate reversibel onder de conversiecondities in aanwezigheid van een dehydrogeneringskatalysator volgens de onderhavige uitvinding. Onder deze omstandigheden is reactie B eveneens sterk reversibel, terwijl reactie C in wezen irreversibel is.

De thermodynamische conversieparameters en de multi-componentkatalysatorsystemen, toegepast volgens de onderhavige uitvinding, voeren onderling gerelateerde functies uit voor het voortbrengen van een gewenste lage olefineconcentratie binnen de reactiezone. Bij voorkeur zijn de olefinische reactieprodukten (C= in vergelijking 3) niet meer dan ongeveer 10 mol % van de paraffinische koolwaterstoffen in de aanvoerstroam.

Het multicomponentkatalysatorsysteem, toegepast bij de onderhavige uitvinding, voorziet in dehydrogeneringsactiviteiten voor de reacties A en C en een oligomerisatieactiviteit voor de reactie B. Zoals hierna in meer detail zal worden beschreven, wordt de katalytische activiteit voor de reacties A en C gewoonlijk verschaft door een enkele dehydrogeneringskatalysator, hoewel afzonderlijke katalysatoren voor elk der reactie A en C desgewenst kunnen worden gebruikt. De katalytische activiteit voor reactie B wordt geleverd door een vormgevoelige silicaliethomologeringskatalysator. Het silicaliet is selectief voor de vorming van cyclische verbindingen, die minder dan 12 koolstofatomen bevatten, waarbij vorming van cyclische koolwaterstoffen, die 9 koolstofatomen of minder bevatten, sterk overheerst.

De aanwezigheid van de hydrogeneringskatalysator versterkt reactie 1 ten opzichte van reactie 2, zoals boven beschreven, zodat reactie 2 het overheersende mechanisme is voor de produktie van olefinen. De druk en temperatuurcondities binnen de reactiezone kunnen worden bestuurd teneinde thermodynamische olefinenconcentratie te beperken tot het gewenste niveau. In dit geval kan de snelheidsconstante k_p dezelfde zijn of zelfs lager zijn dan de snelheidsconstante voor k_a . Bij voorkeur zal evenwel de snelheidsconstante k_p ten minste gelijk zijn aan de constante k_a , teneinde ongewenste beperking van het totale conversieproces te vermijden. Alternatief kan de olefineconcentratie binnen de reactiezone kinetisch worden beperkt. Dat wil zeggen de temperatuur en drukcondities kunnen worden ingesteld op waarden, die thermodynamisch een olefineconcentratie opleveren boven de gewenste maximumhoeveelheid, en de olefineconcentratie dan worden gehouden op een waarde onder deze evenwichtswaarde door een snelheidsconstante k_p te gebruiken, die voldoende groter is dan de snelheidsconstante k_a , teneinde te voorkomen, dat de olefineconcentratie de gewenste grens overschrijdt. Gewoonlijk zal het de voorkeur hebben om thermodynamische voorwaarden te gebruiken hetzij alleen of in combinatie met kinetische beperking van olefineproduktie.

De silicalietkatalysator en de dehydrogenerings-

katalysator worden bij voorkeur gebruikt in relatieve hoeveelheden zodanig, dat de snelheidsconstante k_b voor de oligomerisatie van de olefinen gelijk is aan of groter dan de snelheidsconstante k_a , maar kleiner dan de snelheidsconstante k_c . Er zij aan herinnerd, dat de temperatuur en de drukcondities in de reactiezone worden ingesteld voor het verschaffen van een evenwichtsvoorwaarde, welke de hoeveelheid olefinen, die thermodynamisch bereikbaar zijn, begrenst. Door een relatief kleine concentratie aan te houden van olefinen binnen de reactiezone, wordt de cokesvorming vertraagd en wordt de activiteit van de silicalietkatalysator verlengd. Relatief lage evenwichtsvoorwaarde voor reactie A zal de totaal snelheid van aromatiseringsprocedure beperken, indien de kinetische omstandigheden van de reactie niet worden ingesteld volgens de onderhavige uitvinding. Door er evenwel voor te zorgen, dat de snelheidsconstante k_b gelijk is aan of groter dan de snelheidsconstante k_a , worden de olefinische produkten van reactie A even snel verbruikt als zij worden gevormd. Dit brengt de produktconcentratie, resulterende uit reactie A, op een minimum met als gevolg, dat de reactie constant wordt begunstigd in voorwaartse richting, waardoor de thermodynamische beperking op het totale conversieproces wordt weggenomen. Door er voor te zorgen, dat de snelheidsconstante voor k_c groter is dan de snelheidsconstante k_b , worden de naftenische koolwaterstoffen even snel gearomatiseerd als zij worden gevormd door de homologeringstrap. Dit beperkt de ontleding van de naftenische koolwaterstoffen tot lichtere produkten, waardoor de opbrengst aan aromatischen wordt verhoogd.

De katalysatorsystemen, gebruikt bij de onderhavige uitvinding, zijn discrete fysische mengsels van een vormselectieve silicaliehomologeringskatalysator en een metaal of metaaloxidedehydrogeneringskatalysator. Met de uitdrukking "dehydrogeneringskatalysator" is bedoeld een katalysator, die zeer selectief is voor bovengenoemde reactie 1. Dat wil zeggen, de katalysator versnelt de reactie 1 aanzienlijk ten opzichte van reactie 2, zodat overheersende mate van olefineproduktie resulteert uit reactie 1. Geschikte dehydrogeneringskatalysatoren omvatten

metaal of metaalverbindingen, welke omvatten platina, rhenium, zink, ijzer, koper, gallium, antimoon, tin, lood, bismuth, tallium, cadmium en chroom, zoals hierna in meer detail zal worden beschreven. Andere geschikte
5 katalysatoren, die met voorkeur de dehydrogeneringsreacties versnellen, kunnen bij het ten uitvoer leggen van de uitvinding worden gebruikt, vooropgesteld vanzelfsprekend, dat zij compatibel zijn met de silicalietkatalysator. De homologeringskatalysator is een kristallijn silicium-
10 dioxydemateriaal, dit in tegenstelling met een zeolitisch materiaal, dat per definitie een silicaat is van aluminium en/of natrium of calcium of beide, welke ionenwisselingscapaciteiten vertoont. Deze kristallijne siliciumdioxydematerialen zijn siliciumdioxydepolymorfen, waarvan de
15 structuren in de techniek worden aangeduid als "silicaliet". Deze materialen vertonen in tegenstelling met alumino-silicaatzeolieten geen merkbare ionenwisselingseigenschappen aangezien AlO_4 tetraëders niet een gedeelte vormen van het kristallijne siliciumdioxyderoosterwerk. Aluminium
20 kan aanwezig zijn in deze silicalietkatalysatormaterialen. De aanwezigheid ervan is evenwel het gevolg van onzuiverheden in de siliciumdioxydebron; die gebruikt werd voor het bereiden van het materiaal, en silicaliet, dat een dergelijk aluminiumoxyde of andere metaaloxyeonzuiverheden
25 bevat, kan op geen enkele wijze worden opgevat als zijnde een metallosilikaat. Verdere beschrijving en methoden voor het bereiden van silicaliet-type katalysator worden gegeven in het Amerikaanse octrooischrift 4.061.724, waarvan de gehele inhoud hier is geïncorporeerd door
30 verwijzing.

De dehydrogeneringskatalysator en de silicalietkatalysator kunnen samen worden gemengd op elke geschikte wijze, zo lang de beide katalysatoren hun onderscheide fysische eigenschappen in het eindprodukt bewaren. Aldus
35 kan het katalysatorsysteem zijn in een deeltjesvorm, bevattende granulen van het silicaliet en granulen van de dehydrogeneringskatalysator, samen gemengd, voor het verkrijgen van het discrete fysische mengsel. De korrelige deeltjes, die normaliter het speciale katalysatormateriaal
40 zullen bevatten in een bindmiddelmatrix, dienen door en

door gemengd te worden, teneinde een relatief homogeen mengsel te verschaffen. Alternatief kan het katalysatorsysteem zijn in een deeltjesvorm, dat pellets bevat, gevormd van mengsels van kristallieten van de dehydrogeneringskatalysator en kristallieten van het silicaliet. 5 Dergelijke pellets kunnen worden gevormd door elke geschikte techniek, maar zullen kenmerkend de vorm hebben van extrusieprodukten. De extrudaten kunnen worden gevormd door het mengen van kristallieten van de dehydrogeneringskatalysator en de silicalietkatalysator tezamen 10 met een bindmateriaal onder het vormen van een plastic, dat vervolgens wordt geëxtrudeerd door een geschikte vormstructuur voor het vormen van pellets van de gewenste grootte. Wanneer de tot pellets verwerkte gemengde 15 produkten, gevormd door extrusietechnieken, worden gebruikt, zal het korrelvormige materiaal kenmerkend in grootte variëren van ongeveer 1-4 mm. Wanneer mengsels van korrelvormig silicaliet en korrelvormige dehydrogeneringskatalysatoren worden gebruikt, zullen de afzonderlijke katalysatordeeltjes normaliter een grootte 20 hebben in het gebied van ongeveer 0,2-2 mm.

Kristallieten van de dehydrogeneringskatalysator kunnen worden gemengd met kristallieten van silicaliet zonder bindmiddelen, in welk geval de grootte van de 25 katalysatordeeltjes bijzonder klein zal zijn van de orde van 10 micron of minder.

Het gebruik van een katalysatorsysteem, dat bestaat uit het fysische mengsel van discrete katalysatoren biedt verschillende belangrijke voordelen ten opzichte 30 van katalysatorsystemen, waarin een metallische katalysator is geïmpregneerd in een silicalietbasis, zoals bijvoorbeeld beschreven in het eerder genoemde Amerikaanse octrooischrift 4.403.044. Het fysische mengsel laat het gebruik toe van relatief grote concentraties van 35 metaalkatalysatoren, zonder dat de poriestructuur van het silicaliet wordt verstopt, zoals het gevolg zou zijn van het gebruik van te veel metaal bij de geïmpregneerde katalysatorvorm. Gebruik van het deeltjeskatalysatorsysteem zal verder niet vergezeld gaan door brede 40 schommelingen in katalytische activiteit, die op kunnen

treden in het geval van de met metaal geïmpregneerde katalysator, wanneer metaal verloren raakt uit de poriestruktuur. De voordelen, verkregen van het gebruik van het deeltjesmengsel boven een geïmpregneerd katalysatorsysteem kunnen gewoonlijk worden bereikt zonder enige toename in kosten. Feitelijk zal in toevoeging aan het verschaffen van een grotere constantheid van prestatie het deeltjesmengsel normaliter eenvoudiger zijn in formulering en lager in kosten dan het geïmpregneerde katalysatorsysteem.

Een voorkeursdehydrogeneringskatalysator is zinkoxyde. De zinkoxyde kan in granulaire vorm zijn en gemengd met korrels silicalietkatalysator in een deeltjeskatalysatorsysteem. De dehydrogeneringskatalysator en het silicaliet kunnen van elke geschikte deeltjesgrootte zijn, welke goed samen mengbaar is, en geïncorporeerd in het reactieveld. Bij laboratoriumwerk met betrekking tot de uitvinding werden deeltjesgroottes voor elk van de zinkoxyde en silicalietkatalysatoren gebruikt van 40-60 en 10-20 mesh. Alternatief kunnen fijnkorrelige kristallieten van zinkoxyde en silicalietkatalysator samen worden gemengd met een bindmiddel voor het vormen van gepelletiseerde produkten zoals boven beschreven. Bij laboratoriumwerk, uitgevoerd in verband met de uitvinding, werden extrudaten van 3,2 mm, gevormd van kristallieten van zinkoxyde en silicalietkatalysator in een aluminiumoxydebindmiddel gebruikt. Kleinere pellets, bijvoorbeeld 1,6 mm extrudaten kunnen ook worden gebruikt.

Ongeacht de vorm van het discrete fysische mengsel zal de gewichtsverhouding van zinkoxyde tot silicaliet gewoonlijk gelegen zijn in het gebied van ongeveer 0,1 tot 1. Het is doorgaans gewenst om het gebruiken van zinkoxyde in een verhouding tot silicaliet groter dan 1 te vermijden, teneinde verkooksing van het silicaliet op een aanvaardbaar laag niveau te houden. Een zinkoxyde tot silicalietverhouding van ten minste 0,1 wordt gewoonlijk gebruikt teneinde te zorgen voor voldoende dehydrogeneringsactiviteit. Voor de meeste aanvoermaterialen ligt de voorkeurs zinkoxyde/-silicalietverhouding in de multicomponentkatalysator in het gebied van 0,3 tot 0,5.

8501946

De conversiecondities binnen de reactiezone, nodig voor het thermodynamisch begrenzen van de olefineconcentratie, terwijl de gewenste reactiekinetica wordt toegelaten volgens de uitvinding, zal enigszins variëren in afhankelijkheid van de aanvoerstroom en het deeltjeskatalysatorsysteem dat gebruikt wordt. Zoals de vakman duidelijk zal zijn, is een reactietemperatuur van ongeveer 500°C thermodynamisch nodig om er voor te zorgen, dat de dehydrogeneringsreacties voortgaan. Een toename in temperatuur boven dit niveau zal er toe neigen, om zowel de directe dehydrogenering als de koolstof-koolstofopsplitsingsreacties naar rechts te drijven, terwijl een toename in druk de tendens heeft om de reacties naar links te verschuiven, zij het met een relatief kleine invloed op de koolstof-koolstofopsplitsing. Zoals eerder opgemerkt wordt de koolstof-koolstofopsplitsing progressief meer begunstigd dan de directe dehydrogeneringsreactie, wanneer het gemiddelde molecuulgewicht van de paraffinen in de aanvoerstroom toeneemt.

Voor aanvoermaterialen, die paraffinen bevatten, overheersend gelegen binnen het C₃-C₅ gebied, zullen de conversiecondities gewoonlijk vallen binnen een temperatuurgebied van ongeveer 500-600°C en een drukgebied van ongeveer 2-21 bar.

Samengevat in verband met vergelijking 3 zal een toename in temperatuur binnen de reactiezone er toe leiden om de reacties A en C naar rechts te drijven en er toe leiden om reactie B enigszins te vertragen. De druk zal de neiging hebben tot het tegengestelde effect; dat wil zeggen een toename in druk zal er toe leiden, dat de oligomerisatiereactie wordt bevorderd, maar de conversies tot olefinen en aromatischen wordt vertraagd.

Bij experimenteel werk in verband met de uitvinding werden een aantal verschillende deeltjeskatalysatorsystemen gebruikt bij proeven, welke de conversie omvatten van een propaanaanvoerstroom tot aromatische koolwaterstoffen. De proeven werden uitgevoerd onder gebruikmaking van een vastbed-reactorvat, dat in elk geval gelijke delen bevatte van een silicalietkatalysator en dehydrogeneringskatalysator, zoals in het onderstaande beschreven. De

proeven werden uitgevoerd onder ongeveer dezelfde conversiecondities. De inlaattemperatuur naar de reactor was ongeveer 520°C, de werkdruk van de reactor was ongeveer 20 bar, en de geschatte uurruimtesnelheid (weight-hour space velocity
5 WHSV) van de aanvoerstroom over de katalysator bedroeg ongeveer 2. Hoewel de omstandigheden gedurende de proeven enigszins varieerden ten opzichte van de nominale parameters, in het bovenstaande gegeven, werden de varianties niet opgevat als experimenteel van belang te zijn.

10 De silicalietkatalysator, gebruikt bij het experimentele werk, had een kristallijngrootte van minder dan 8 micron en een verhouding van siliciumdioxide tot aluminiumoxyde in het tetraëdermolecuulzeefnetwerk van ten minste ongeveer 200. Deze katalysator was gemengd met
15 gelijke delen van een tweede deeltjeskatalysator. Bij proef nr. 1 was de tweede katalysator een kobalt-molybdeenhydrodesulfureringskatalysator (Shell HDS S-444). Bij proef nr. 2 was de dehydrogeneringskatalysator een samengestelde platina-rheniumkatalysator (Engelhard 601) en
20 bij proef nr. 3 was de dehydrogeneringskatalysator zinkoxyde (UCI G72D). In elk geval werden deeltjesvormig dehydrogeneringskatalysator en deeltjesvormig silicalietkatalysator van 10-20 mesh gemengd voor het vormen van het katalysatorbed.

25 Proef nr. 1 werd uitgevoerd gedurende een periode van 33 uur, in de loop waarvan het katalysatorsysteem een lage activiteit tentoonspreidde en een hoge gevoeligheid voor verkooksing. Zeer weinig van het aanvoermateriaal werd geïsoleerd als vloeistof. De aromatische producten
30 die werden gevormd, waren sterk gealkyleerd met xylenen, die 35 % van de vloeistof vormden, en C₉+ aromatischen meer dan 40 %.

Proef nr. 2 werd uitgevoerd gedurende een periode van 44 uur. Gedurende de eerste 24 uur behield het katalysatorsysteem een redelijk hoge activiteit. Daarna nam
35 de propaanconversie en de vloeibare opbrengst (omvattende C₅+ koolwaterstoffen, opgevangen in de gaseffluent uit de reactor) aanzienlijk af. De vloeibare opbrengst van de totale aanvoer (omvattende alle C₅+ koolwaterstoffen)
40 bedroeg ongeveer 13 gew. %. De propaanconversie bedroeg

gemiddeld ongeveer 56 gew. % en de selectiviteit voor aromatischen was ongeveer 16 gew. %. De berekende selectiviteit veronderstelt recycling van alle andere producten dan H_2 , CO , CO_2 , CH_4 en vloeistoffen, bedroeg ongeveer 5 38 gew. %. De aanwezigheid van stoombijaanvoer verminderde de vloeistofvorming aanzienlijk.

Het vloeibare produkt bestond uit meer dan 95 % aromatischen. Een representatieve analyse van het produkt is gegeven in tabel A.

10

TABEL A

	<u>Component</u>	<u>Mol procent</u>
	Niet-aromatischen	4,5
	Benzeen	7,9
	Tolueen	31,5
15	Ethylbenzeen	3,3
	p,m-xyleen	22,1
	o-xyleen	6,9
	C_9^+ zware stoffen	23,8

Proef nr. 3, waarbij de zinkoxydedehydrogenerings-
 20 katalysator werd gebruikt, leverde de beste resultaten op. De proef werd uitgevoerd gedurende bijna 6 dagen, over welke tijd er geen overmatige cokesvorming of verlies van katalysatoractiviteit optrad. De gemiddelde vloeibare opbrengst was ongeveer 15 gew. % van de aanvoer en
 25 ongeveer 20 % van de aanvoer, wanneer de C_5^+ koolwaterstoffen in de gasvormige effluënt mede omvat waren. De gemiddelde propaanconversie bedroeg ongeveer 61 % met een selectiviteit voor aromatischen van ongeveer 24 %, en de berekende selectiviteit in de veronderstelling
 30 van gerecycleerde produkten zoals boven beschreven, bedroeg ongeveer 55 %. Een representatieve samenstelling van het vloeibare produkt is opgegeven in onderstaande tabel B.

- tabel B -

TABEL B

	<u>Component</u>	<u>Mol procent</u>
	Niet-aromatischen	0,5
	Benzeen	13,6
5	Tolueen	45,2
	Ethylbenzeen	1,6
	p-xyleen	6,5
	m-xyleen	12,5
	o-xyleen	5,8
10	C ₉ ⁺ zware stoffen	14,3

Representatieve analysewaarden voor de aanvoer-
stromen en gaseffluënten bij de proefseries 1, 2 en 3
zijn aangegeven in tabel C.

TABEL C

		Proef 1		Proef 2		Proef 3	
	Verbinding	Aanvoer	Effluënt	Aanvoer	Effluënt	Aanvoer	Effluënt
	C5+	0,000	0,431	0,000	2,805	0,000	2,47
	H2	0,089	7,241	0,000	7,756	0,000	14,06
	C3	97,055	67,245	96,646	37,025	96,646	31,84
20	C3=	0,540	1,016	0,000	2,479	0,000	4,81
	IC4	0,736	1,253	0,187	2,392	0,187	1,02
	NC4	0,117	1,846	0,000	3,771	0,000	0,05
	C4=1	0,000	0,056	0,000	0,186	0,000	0,05
	IC4=	0,000	0,143	0,000	0,412	0,000	0,14
25	TC4=	0,000	0,076	0,000	0,225	0,000	0,07
	CC4=	0,000	0,054	0,000	0,165	0,000	0,05
	1C5	0,000	0,168	0,000	0,347	0,000	0,18
	NC5	0,000	0,055	0,000	0,091	0,000	0,02
	C2=	0,000	0,521	0,000	1,531	0,000	0,92
30	C2	0,694	2,780	3,091	16,408	0,000	17,52
	CO2	0,009	1,083	0,000	0,032	0,032	0,21
	C1	0,020	4,583	0,000	23,523	0,000	25,11
	CO	0,148	0,191	0,076	0,012	0,076	0,03
	H2S	0,000	0,034	0,000	0,000	0,000	0,00

Verder experimenteel werk werd uitgevoerd onder gebruikmaking van het katalysatorsysteem, zoals gebruikt bij proef nr. 3 met variaties in de aanvoerstroom en de operationele parameters. Wanneer de aanvoer werd omgezet
5 van propaan tot ethaan, vond nagenoeg geen conversie plaats, en het effluëntgas bevatte ongeveer 80 % ethaan met waterstof en methaan als de andere hoofdbestanddelen. Wanneer de aanvoer werd overgeschakeld op butaan, was de samenstelling van de vloeibare effluënt ongeveer dezelfde
10 als voor propaan, maar de opbrengst was ongeveer 5 % toegenomen. De selectiviteit voor aromatischen was eveneens iets hoger dan voor propaan.

Een extra stel proeven werd uitgevoerd onder gebruikmaking van de eerder aangegeven zinkoxydedehydrogeneringskatalysator en vijf andere metaalkatalysatoren.
15 De resultaten van dit experimentele werk zijn samengevat in tabel D. De in deze reeks experimenten gebruikte katalysatoren worden in de tabel aangeduid als de katalysatoren A-F en worden als volgt geïdentificeerd:
20 (A) zinkoxyde (G-72D, zoals eerder beschreven) (B) zinkoxyde, (C) zinkoxyde-koperoxyde, (D) ijzeroxydedehydrogeneringskatalysator, (E) nikkelmethaneringskatalysator, en (F) koperchromiet.

In tabel D zijn de temperatuur en druk van het
25 bed gegeven in respectievelijk de kolommen 2 en 3. Kolom 4 identificeert de metaalkatalysator met de codeletters A-F zoals boven gegeven, en kolom 5 geeft de volumeverhouding van de metaalkatalysator ten opzichte van de homologeringskatalysator. De ruimtesnelheden zijn gegeven
30 in de kolommen 6 en 7 en de overblijvende kolommen geven opbrengstdata zoals aangegeven. Kolom 9 geeft de selectiviteit voor aromatischen, gebaseerd op een enkele doorvoer van aanvoermateriaal door de reactor, en kolom 10 geeft de berekende selectiviteit, verondersteld het recycleren
35 van produkten zoals in het voorgaande beschreven. De homologeringskatalysator was het eerder beschreven silica-liet.

In proef nr. 11 werd de reactiekamer opgepakt met inerte deeltjes en in proef nr. 12 was de reactiekamer leeg.
40 Bij de overblijvende proeven met de uitzonderingen in het

onderstaande aangegeven, waren de katalysatorsystemen fysische mengsels van deeltjeskatalysatoren, waarbij elke katalysator was in het gebied van 40-60 mesh deeltjesgrootte. Bij proef nr. 16 waren de dehydrogenringskatalysator en het silicaliet gescheiden extrudaten met nominale deeltjesgroottes van respectievelijk 3,2 mm en 1,6 mm. In proef nr. 22 was het katalysatorsysteem geformuleerd in unitaire pellets van zinkoxyde en silicalietkristallieten, die samen waren gemengd met een bindmiddel en vervolgens geëxtrudeerd voor het vormen van 3,2 mm pellets. De gewichtsverhouding van zinkoxyde tot silicaliet in de extrudaten was 1,0. Bij het experimentele werk, aangegeven in tabel D werd propaan gebruikt als aanvoerstroom, uitgezonderd voor proef 14c. In dit geval was de aanvoer-
stroom ethaan.

Bij dit stel experimenten gaven de katalysatoren A, B en C resultaten, die gunstig vergelijkbaar waren met de resultaten, verkregen in eerder beschreven proef nr. 3. Katalysator D gaf eveneens gunstige resultaten, maar de activiteit van de katalysator nam met de tijd sneller af dan de zinkoxyde-bevattende katalysatoren. Katalysator F werd eveneens gedeactiveerd in een relatief snel tempo en gaf iets lagere selectiviteiten dan de andere dehydrogeneringskatalysatoren. De nikkelmethanerings-
katalysator gaf geen meetbare kwaliteit van aromatischen.

- tabel D -

TABEL D

EXP. #	TEMP. °C	DRUK PSIG	KAT. VERHOUD.	LSV WHSV	CONV. VAN C ₃ %	GEW. SEL. VOOR AR ENKELE DOOR-VOER	GEW. SEL. VOOR AR	GEW. SEL. VOOR C ₁	GEW. SEL. VOOR C ₃	GEW. SEL. VOOR C ₂	NIET AR GEHALTE VLOEI-STOF %	C ₉ + GEHALTE VLOEI-STOF	BZ GEHALTE VLOEI-STOF
11	538	300	inerte	5	5	11,5	0	13,6	18,2	37,4	0	0	0
12	542	300	geen	5	5	17,2	0	18,1	21,6	24,4	0	0	0
13	534	290	C	0,1	4,65	3,04	21,1	24,0	1,3	42,9	1,6	16,8	11,7
14A	527	295	A	0,1	4,65	3,24	22,8	24,3	1,2	45,3	0,9	18,4	11,8
14B	516	305	A	0,1	9,30	6,49	14,1	17,6	3,6	43,6	2,3	14,9	8,5
14C	558	300	A	0,1	11	3,6	0	0	0				
15A	470	51	A	0,5	11	6,51	1						
15B	495	51	A	0,5	11	6,51	5,52	12,6	8,5	22,4	1,9	5,6	7,9
15C	508	51	A	0,5	11	6,51	26,7	43,3	7,4	19,7	1,8	12,3	9,9
15D	502	51	A	0,5	2,28	1,34	35	47,2	6,3	32,5	1,1	13,4	14,7
15E	500	300	A	0,5	2,28	1,34	24	26,4	21,8	43,5	0,8	19,4	9,8
16A	504	70	A	0,5	5,1	2,64	0	0	1,7	8,3			
16B	527	70	A	0,5	5,1	2,64	16,3	31,33	16,2	16,7	3,1	14,9	6,9
16C	527	70	B	0,5	2,33	1,2	32,8	46,6	15,9	18,6	2,2	12,9	11,6
17A	511	51	B	0,5	11	6,4	28	45,2	8,2	20,5	2,2	11,3	11,3
17B	522	51	B	0,5	11	6,4	30,4	47,8	8,2	20,2	0,7	19,1	12,5
22A	504	50	B	0,5	12	6,1	8						
22B	504	308	B	0,5	5,4	2,8	15	33,8	5,8	11,7	2,1	20,3	8

vervolg tabel D

EXP. #	TEMP. °C	DRUK KAT. PSIG	VERHOUD.	LHSV	WHSV	CONV. VAN C ₃ %	GEW. SEL. VOOR AR	GEW. SEL. VOOR AR	GEW. SEL. VOOR AR	GEW. SEL. VOOR C ₁	GEW. SEL. VOOR C ₃	GEW. SEL. VOOR C ₂	NIET AR GE- HALTE VLOEI- STOF %	C ₉ + GEHAL- TE VLOEI- STOF	BZ GEHAL- TE VLOEI- STOF
19	542	300	2F	0,1	4,65	3,14	70,8	12,7	17,9	26,7	3,7	28,3	3,9	20,6	8,6
20	532	300	2D	0,1	4,65	3,01	55,6	16,1	27,4	20,1	3,5	19,9	5,3	25	5,2
21	520	300	2D	0,1	5,01	3,25	41,6	15	30,8	11,5	12,3	21,8	3,1	32,4	3,2
23	560	305	2E	0,1	4,65	3,52	100	0	0	100					

Bij het uitvoeren van de uitvinding wordt de afvoer uit de reactiezone separaat weggenomen als gasvormige en vloeibare effluënt. Zoals eerder opgemerkt is de vloeibare effluënt in hoge mate aromatisch en bevat kenmerkend 95 gew. % of meer aan aromatische verbindingen. Dit hogere gehalte aan aromatischen van de vloeibare effluënt is in het bijzonder voordelig in die zin, dat het een snelle scheiding mogelijk maakt van de niet aromatische componenten door gebruikelijke destillatieprocedures in plaats van de solvent-extractieprocessen, die normaal vereist zijn voor de scheiding van alifatische en cycloalifatische verbindingen van aromatische produktstromen.

Gezien de beperking, opgelegd op de conversie van de paraffinische koolwaterstoffen tot olefinen, is het bijzonder voordelig bij de onderhavige uitvinding om de C_2 - C_5 koolwaterstoffen te scheiden van zowel de vloeibare en gasvormige effluënten en deze verbindingen te recycleren naar de reactiezone. Bij voorkeur bestaat het materiaal, dat wordt gerecyclyeerd naar de reactiezone in overheersende mate uit C_3 - C_5 koolwaterstoffen.

In de tekening is een vereenvoudigd stroomschema getoond van een conversieproces, dat wordt uitgevoerd in overeenstemming met de uitvinding. In het geval de paraffinische aanvoerstroom een onaanvaardbare hoog watergehalte heeft, wordt deze eerst toegevoerd naar een droogmiddelzone 2, waar aanzienlijke dehydratering van de aanvoerstroom plaatsvindt. De zone kan elk geschikt hygroscopisch materiaal bevatten zoals kaliumhydroxyde. Bij voorkeur wordt het watergehalte van de aanvoerstroom gereduceerd tot een waarde van ongeveer 20 ppm of minder. De uitvoer van de droogmiddelzone wordt toegevoerd naar reactiezone 4, welke werkt bij de conversiecondities, in het voorgaande beschreven, en voorzien is van één of meer katalysatorbedden, welke een katalysatorsysteem volgens de onderhavige uitvinding omvat. Een aantal katalysatorbedden kan worden gebruikt met herverhittingsfaciliteiten tussen opeenvolgende bedden. Dat wil zeggen, als de doorgaande stroom wordt weggenomen van één bed, wordt zij verhit op de gewenste werkteperatuur, dat wil zeggen 500°C

8501946

of hoger, alvorens te worden gevoerd naar het volgende katalysatorbed. De reactiezone kan zijn van het vaste bed of bewegend-bed-type, zoals de vakman duidelijk zal zijn. In een praktisch geval kan de reactiezone een aantal reactie-
5 vaten bevatten, teneinde katalysatorregeneratie mogelijk te maken zonder het conversieproces wordt onderbroken.

De gasvormige en vloeibare effluëntstromen uit de reactiezone 4 worden toegevoerd naar fractioneringseenheden respectievelijk 5 en 6. In eenheid 5 worden de C_2-C_5 kool-
10 waterstoffen gescheiden van methaan en organische gassen (koolmonoxyde, kooldioxyde en waterstof) en weggenomen via leiding 8. De toppen van de fraktioneringseenheid 6 bevatten C_2-C_5 koolwaterstoffen en worden gemengd met de bodems van eenheid 5, teneinde te worden gerecycleerd naar de
15 inlaatzijde van de dehydrateringseenheid 2. De nagenoeg zuivere aromatische produkt wordt weggenomen uit de bodem van eenheid 6 via leiding 10.

Hoewel de uitvinding in het bovenstaande is beschreven en toegelicht aan de hand van specifieke uit-
20 voeringsvormen, zal het duidelijk zijn, dat modificaties en wijzigingen, die de vakman duidelijk zullen zijn, mogelijk zijn, en alle vallen binnen het kader van de uitvinding.

- conclusies -

- C o n c l u s i e s -

1. Werkwijze voor het voortbrengen van aromatische
verbindingen uit een paraffinen-bevattend aanvoermateriaal,
g e k e n m e r k t d o o r :

5 a) het leiden van genoemd aanvoermateriaal in een
reactiezone in contact met een katalysatorsysteem binnen
de reactiezone, dat een discreet fysisch mengsel omvat
van een vorm-selectieve kristallijne siliciumdioxide-
polymorf silicaliethomologeringskatalysator en een metaal
of metaaloxidedehydrogeneringskatalysator,

10 b) het verschaffen van een temperatuur in genoemde
reactiezone, die voldoende is om te zorgen voor de
dehydrogenering van paraffinische koolwaterstoffen tot
olefinen, de oligomerisatie van olefinische koolwaterstof-
fen tot cyclische naftenen, en de aromatisering van
15 genoemde naftenen, en

 c) het verschaffen van temperatuur- en drukvoor-
waarden en relatieve concentraties van genoemde silicaliet-
katalysator en genoemde dehydrogeneringskatalysator in
het mengsel voor het geven van een betrekking tussen
20 de thermodynamische voorwaarde voor de dehydrogenering
van genoemde paraffinische koolwaterstoffen en het
in evenwicht brengen van de kinetische condities van ge-
noemde dehydrogenerings- en oligomerisatiereacties voor
het beperken van de concentratie aan olefinen in genoemde
25 reactiezone tot een waarde, waarbij geen merkbare ver-
kooksing van het katalysatorsysteem wordt veroorzaakt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n-
m e r k, dat genoemd aanvoermateriaal in overheersende
mate paraffinisch is.

30 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t
k e n m e r k, dat de snelheidsconstante voor genoemde
oligomerisatiereactie ten minste zo groot is als de
snelheidsconstante voor genoemde dehydrogeneringsreactie.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t k e n-
35 m e r k, dat de snelheidsconstante voor genoemde oligo-

merisatiereactie kleiner is dan de snelheidsconstante voor genoemde aromatiseringsreactie.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de snelheidsconstante voor de oligomerisatie-
5 reactie groter is dan de snelheidsconstante voor de dehydrogeneringsreactie, waardoor de olefinenconcentratie wordt beperkt tot een waarde minder dan de evenwichts-olefineconcentratie bij de druk en temperatuur van de reactiezone.
- 10 6. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de temperatuur in de reactiezone ten minste 500°C bedraagt.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de druk in de reactiezone ten minste 2 bar
15 bedraagt.
8. Werkwijze volgens conclusie 6 en 7, met het kenmerk, dat de temperatuur binnen de reactiezone binnen het gebied van 500-600°C en de druk in de reactiezone ligt binnen het gebied van 2-21 bar.
- 20 9. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat deze verder de stappen omvat van het separaat wegnemen van gasvormige en vloeibare effluënten uit de reactiezone, het scheiden van C₂-C₅ koolwaterstoffen uit elk van de gasvormige en vloeibare
25 effluënten, en het recycleren van de C₂-C₅ koolwaterstoffen naar de reactiezone.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat deze verder de stap omvat van het behandelen van de gescheiden C₂-C₅ koolwaterstoffen teneinde een
30 recyclermateriaal te bereiken, dat in overheersende mate bestaat uit C₃-C₅ koolwaterstoffen, en het recirculeren van genoemd C₃-C₅ recyclermateriaal naar de reactiezone.
11. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies,

met het kenmerk, dat het katalysatorsysteem een deeltjesvorm heeft, bestaande uit pellets, gevormd van kristallieten van genoemde dehydrogeneringskatalysator en genoemd silicaliet.

5 12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de pellets een gemiddelde deeltjesgrootte hebben binnen het gebied van omstreeks 1-4 mm.

10 13. Werkwijze volgens één der conclusies 1 tot 10, met het kenmerk, dat het katalysatorsysteem een deeltjesvorm heeft bestaande uit korrels van genoemd silicaliet en granules van genoemde dehydrogeneringskatalysator, die samengemengd zijn voor het verschaffen van genoemd discreet fysisch mengsel.

15 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat elk van de silicaliet en de dehydrogeneringskatalysator een gemiddelde deeltjesgrootte heeft in het gebied van ongeveer 0,2-4 mm.

20 15. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de dehydrogeneringskatalysator zinkoxyde is.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van zinkoxyde tot silicaliet in het mengsel ligt in het gebied van 0,1-1.

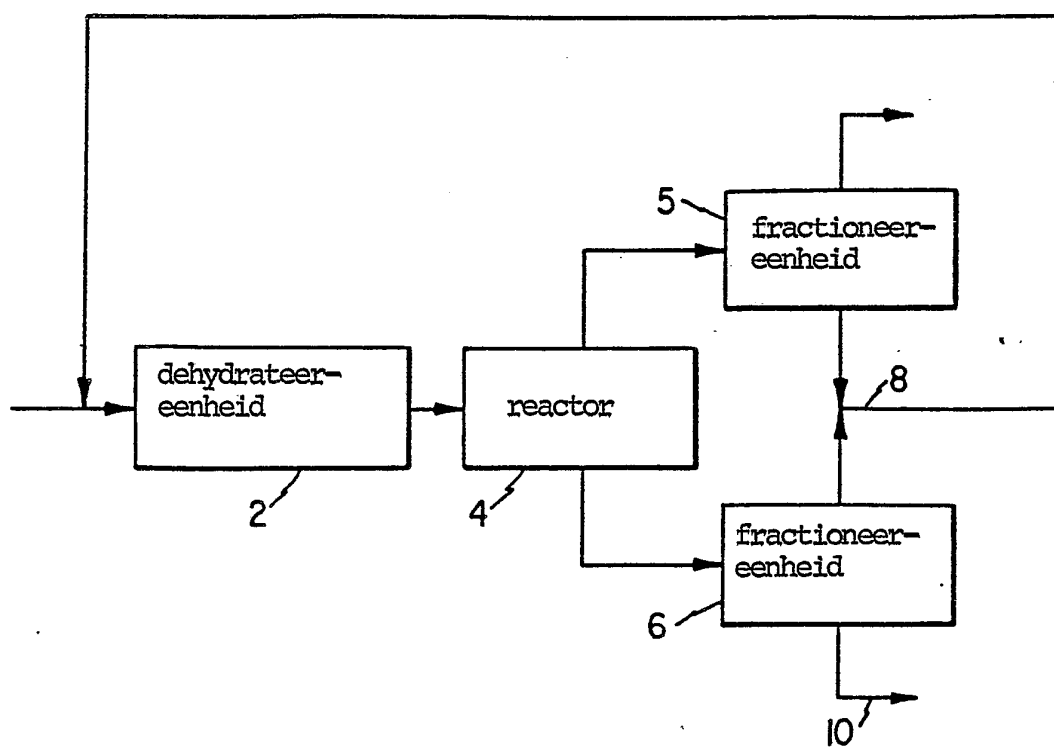
25 17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van zinkoxyde tot silicaliet in het mengsel ligt in het gebied van 0,3-0,5.

30 18. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de temperatuur van de reactiezone ligt in het gebied van 500-600°C.

19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de temperatuur in de reactiezone ligt

binnen het gebied van 520-550°C.

20. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat deze verder omvat het onderbreken van de stroom van genoemd aanvoermateriaal van de reactiezone en het toevoeren van een genitrogeneerde luchtaanvoer naar genoemde reactiezone, terwijl de reactiezone wordt gehouden op een temperatuur binnen het gebied van 400-500°C voor het regenereren van de katalysatoren.
21. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat deze verder omvat het behandelen van genoemde gescheiden C₂-C₅ koolwaterstoffen teneinde een recycleringsmateriaal te bereiken, dat in overheersende mate bestaat uit C₃-C₅ koolwaterstoffen, en het recirculeren van het C₃-C₅ recycleringsmateriaal naar de reactiezone.



CODSEN TECHNOLOGY INC., WILMINGTON, Delaware,
Ver. Staten v. Amerika

850 1946