

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123540

Int. Cl. C 10 g 35/08 Kl. 23b-1/04

Patentsøknad nr. 168.741 Inngitt 26.6.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 6.12.1971

Prioritet begjært fra: 27.6.1966 USA,
nr. 560.903

Universal Oil Products Company, (a Corporation of Delaware),
30, Algonquin Road, Des Plaines, Ill., USA.

Oppfinner: John Chandler Hayes, 333 Pleasant Hill Boulevard,
Palatine, Ill., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved katalytisk omforming av hydrocarboner.

Foreliggende oppfinnelse angår en stabil fremgangsmåte ved katalytisk omforming av hydrocarbonutgangsmaterialer som hovedsakelig koker i bensinens kokeområde. Nærmere bestemt angår den foreliggende oppfinnelse en forbedret fremgangsmåte for overføring av utgangsmaterialer med lavt innhold av aromater, og tilsvarende lavt octantall, til produkter med vesentlig høyere innhold av aromater og et høyt octantall. Den foreliggende oppfinnelse er basert på den erkjennelse at de betingelser som benyttes ved konvensjonelle omformingsoperasjoner kan modifiseres og reguleres på en slik måte at en rekke uønskede kvalitetsforringende bireaksjoner i det vesentlige kan forhindres, med tilsvarende økning i effektiviteten, utbyttet og stabiliteten av omformingsoperasjonen. Denne undertrykning av bireaksjoner gjør det dessuten mulig å drive en omformingsprosess ved strenge be-

tingelser som tidligere ble antatt å være kommersielt uanvendelige, og videre forbedres selektiviteten av omformingsoperasjonen ytterligere ved at man unngår esoteriske endringer i katalysatorstrukturen som har vist seg å være uunngåelige følger når en omformingsprosess drives i et ikke-regulert miljø. Som det senere kan forklares mere detaljert er de komponenter i det katalytiske miljø hvis konsentrasjoner nu har vist seg å være kritiske, hydrogensulfid og vann. Den foreliggende oppfinnelse innebærer således i hovedtrekket regulering av konsentrasjonen av hydrogensulfid og vann i miljøet for den katalytiske omforming, i den hensikt å redusere til et minimum de uheldige virkninger av de kvalitetsforringende reaksjoner med ledsagende økning av utbyttet, prosessens stabilitet og selektiviteten for de kvalitetshøynende reaksjoner som forbindes med omformingsprosessen.

Det er velkjent i faget at kravene til en optimal prosess for overføring av hydrocarbonutgangsmaterialer med lavt octantall til hydrocarboner med høyt octantall med minst mulig tap i form av uønskede produkter, nødvendiggjør et spesielt avpasset katalytisk miljø som er egnet til å fremme kvalitetshøynende reaksjoner for paraffiner og naftener, hvilke er de komponenter av bensiner og naftaer som har det høyeste octan-forbedringspotensial. For paraffiner er de kvalitetshøynende reaksjoner: isomerisering, dehydrogenering til olefiner, dehydrocyclisering til aromater og hydrocracking til paraffiner av lavere molekylvekt. Av disse reaksjoner gir dehydrocycliseringsreaksjonen den største gevinst i octantall og er følgelig å foretrekke. For naftener er de viktigste kvalitetshøynende reaksjoner dehydrogenering og ringisomerisering til aromater, men forbedringen av octantallet er her ikke så markert som i tilfellet med dehydrocyclisering av paraffiner, fordi forskningsoctantallet for de fleste naftener allerede er høyt (i området fra 65 til 80). Følgelig tar de katalytiske omformingsoperasjoner sikte på å gi en optimal fordeling av ovennevnte reaksjoner, idet der vanligvis for dette formål anvendes et katalysatormateriale med flere virkningsområder, hvilket katalysatormateriale i det minste har en metallisk dehydrogeneringskomponent og en surtvirkende komponent (dvs. en komponent som fremmer syrekatalyserte reaksjoner).

Det er imidlertid ikke så at utførelsen og reguleringen av denne optimale fordeling av kvalitetshøynende reaksjoner ikke er forbundet med vanskeligheter som tilfellet er med ethvert kompleks sett av reaksjonsmekanismer, inntreffer sidereaksjoner som kompletterer

driften av omformingsprosessen og innvirker ugunstig på katalysatorstabiliteten, produktrenheten og utbyttet. Eksempler på disse sidereaksjoner er: demetylering av hydrocarboner slik at der dannes metan, ringåpning av naftener slik at der dannes rettkjedete hydrocarboner med lavt octantall, overdreven hydrocracking slik at der dannes rette gasser, kondensasjon av aromater og andre komponenter, hvorved der dannes carbonavsetninger på katalysatoren, og syrekatalysert polymerisering av olefiner og andre høyreaktive komponenter til høy-molekylære reaktanter som kan undergå ytterligere dehydrogenering og således bidra til å danne carbonavsetninger på katalysatoren. Skal omformingen kunne utføres på tilfredsstillende måte, kreves det at virkningene av disse kompliserende faktorer reduseres til et minimum. En ytterligere vanskelighet som føyer seg til dette problem, er den innbyrdes avhengighet av settet av ønskede reaksjoner og settet av uønskede reaksjoner, slik at valget av gunstige betingelser for å redusere en virkning til et minimum vanligvis har en markert virkning på settet av ønskede reaksjoner.

For å illustrere denne innbyrdes avhengighet skal en se nærmere på demetyleringsreaksjonen. Denne antas å katalyseres av katalysatorens metalliske dehydrogeneringskomponent, hvilken er av første betydning for katalyseringen av dehydrogeneringen av naftener, hvilken dehydrogenering er en ønsket reaksjon. Det må derfor oppnåes en ballanse mellom den ønskede virkning og den uønskede virkning, eller alternativt må det finnes en mulighet for å inhibere den uønskede reaksjon. Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse velges det siste alternativ, og der tilveiebringes følgende et katalysatormiljø som inhiberer demetylering såvel som andre uønskede reaksjoner ved innvirkning av svovel på katalysatorens hydrogeneringspunkter.

Et annet eksempel på denne innbyrdes avhengighet er hydrocrackingsreaksjonen, som defineres som reaksjonen mellom et hydrocarbon og hydrogen under spaltning av en binding mellom carbonatomer. Som ovenfor angitt er en viss hydrocracking ønskelig, fordi det derved dannes laverekokende hydrocarboner med høyere octantall og lavere tetthet enn de opprinnelige hydrocarboner. Imidlertid er hydrocracking av laverekokende bestanddeler (dvs. C_6 til C_8) uønsket, fordi i det minste ett av produktene er et butan eller lettere hydrocarbon som bare har interesse som produkt. Det er denne cracking av laverekokende bestanddeler som betegnes "overdreven hydrocracking" og som det taes sikte på å unngå. Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse reguleres graden og typen av hydrocracking ved omhyggelig avpassning

123540

4

av de surtvirkende komponenter i det katalytiske miljø og ved en tilpasset anvendelse av det velkjente massevirkningsprinsipp. Anvendelsen av dette prinsipp følger av den kjennsgjærning at hydrocrackingsreaksjonen forbruker hydrogen, og denne reaksjon kan derfor reguleres ved at konsentrasjonen av hydrogen (mol pr. enhetsvolum) i reaksjonsmiljøet avpasses. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnåes denne regulering ved at fremgangsmåten utføres ved hydrogenpartialtrykk som tidligere var antatt å være utilfredsstillende på grunn av de ugunstige virkninger av lavt trykk på andre reaksjoner som nedenfor forklart.

Det er å merke at lave hydrogenpartialtrykk er ønskelige også ved konvensjonell omforming, fordi de to kvalitetshøyende reaksjoner som øker væskeutbyttet, nemlig dehydrocycliseringen av paraffiner og dehydrogeneringen av naftener, medfører dannelsen av hydrogen og derfor favoriseres av lavere hydrogenpartialtrykk.

Det største hinder for lavtrykksdrift har tidligere vært akcellereringen ved lavtrykk av ovennevnte katalysator-tilsmussende reaksjoner som kondensasjon og polymerisasjon, som antas å være de hovedreaksjoner som forårsaker opphopning av carbonavsetninger på katalysatoren og derav følgende nedsettelse av katalysatoraktiviteten. Det antas at ved siden av denne carbondannelse adsorberes visse aromatiske hydrocarboner på overflaten av omformingskatalysatoren, spesielt på dehydrogenerings- og aromatiseringspunktene, og blokkerer disse katalytisk aktive punkter for hydrocarbonene som skal omformes. Dessuten undergår aromater og olefiniske forbindelser kondensasjons- og polymerisasjonsreaksjoner i nærvær av en sur katalysator, avsettes på katalysatoren og undergår ytterligere dehydrogenering inntil der dannes carbonavsetninger. Lave trykk begunstiger disse katalysator-tilsmussende reaksjoner, som nedenfor vist ved et spesifikt eksempel. Ennskjønt man ikke har den fulle forståelse av hva som skjer, antas det at denne begunstigelse skyldes økningen i sannsynligheten for kollisjoner mellom carboniumioner som er dannet fra hydrocarbonmolekyler under crackingsreaksjoner, og som gir nye carboniumioner med høyere molekylvekt. Denne økning i sannsynligheten for slike kollisjoner avstedkommes av den relative fåtallighet av hydrogenatomer, (som følge av det lave hydrogenpartialtrykk) som, ved de konvensjonelt anvendte høyere trykk, undertrykker reaksjonen ved å eliminere carboniumionene. Dessuten har et lavt hydrogenpartialtrykk, fordi det undertrykker hydrocrackingen, tendens til å tillate forløperne

for disse uønskede sidereaksjoner å oppsamles på katalysatoren, mens vanligvis katalysatorens høye crackingsaktivitet vil ha tendens til å holde katalysatoren relativt fri for disse forløperne for carbonavsetninger. I ethvert tilfelle resulterer denne økning i tilsmussingen av katalysatoren ved lave trykk i en nedsettelse av katalysatorens aktivitet med den følge at det blir nødvendig å kompensere for denne deaktivering. Vanligvis innebærer kompensasjonsmetoden en økning av reaksjonstemperaturen. Dette fører imidlertid i sin tur til at hydrocrackingen fremmes i en større utstrekning enn dehydrogenerings- og dehydrocycliseringsreaksjonene. Det oppstår følgelig et større tap i form av lette gasser, hydrogenforbruket økes og utbyttet minsker. Dessuten øker hastigheten av katalysatortilsmussingen eksponentielt med økende temperatur. Økning av temperaturen er derfor ikke noen særlig tilfredsstillende metode til å kompensere for deaktiveringen av katalysatoren.

Det har nu vist seg at de reaksjoner som er forbundet med tilsmussingen av en omformingskatalysator kan inhiberes ved et spesielt valg av katalytisk miljø. Således har det vist seg at drift ved trykk som er vesentlig lavere enn de som for tiden ansees som kommersielt anvendelige, ikke bare er mulig men også høyst ønskelig. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innebærer, som det nedenfor skal forklares mer detaljert, kombinasjon av valgte mengder hydrogensulfid i reaksjonsmiljøet med hovedsakelig fullstendig utelukkelse av vann fra reaksjonsmiljøet. Denne kombinasjon av betingelser for reaksjonsmiljøet hindrer dannelse av carbonavsetninger ved alle omformingsbetingelser. Den er særlig markert i tilfelle hvor utbyttet av C_5+ gjøres maksimalt ved lave hydrogenpartialtrykk, hvor det som tidligere nevnt har vært store problemer med tilsmussing av katalysatoren.

Det er her å merke at det er velkjent at en reduksjon av hydrogenpartialtrykket har tendens til å fremme ønskede kvalitets-høynende reaksjoner, men en sådan reaksjon har alltid av fagfolk på området vært ansett som kommersielt ugjennomførlig på grunn av den økende hastighet av dannelsen av carbonavsetninger på katalysatoren, med ledsagende forringelse av produktkvaliteten og derav følgende nødvendighet av å øke temperaturen for å kompensere for dette. Det er derfor ikke blott og bart erkjennelsen av ønskeligheten av å drive prosessen ved lave hydrogentrykk som utgjør grunnlaget for den foreliggende oppfinnelse, men tilveiebringelsen av en rimelig

stabil drift under disse betingelser. Det er denne stabilitet, som kan uttrykkes i reaksjonstemperaturstabilitet, som er et vesentlig trekk ved oppfinnelsen, slik det vil bli vist i de senere eksempler.

Det er følgelig et mål ved den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en mekanisme for å inhibere dannelsen av carbonavsetninger på en omformingskatalysator under en omformingsoperasjon. Et annet mål med oppfinnelsen er å tilveiebringe en høyaktiv omformingsprosess som gir maksimale utbytter av C_5^+ , og som vil være stabil ved trykk fra 3,4 til 24,8 ato ved behandling av hydrocarbonmaterialer som koker i bensinens kokeområde eller en utvalgt fraksjon av et sådant hydrocarbonutgangsmateriale. Det er ytterligere et mål med oppfinnelsen å skaffe en høyaktiv, stabil og selektiv omformingsprosess som gir høyt utbytte og høye octantall ved lavt trykk og som kan drives uten at det er nødvendig med hyppig regenerering.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes det således en fremgangsmåte ved katalytisk omforming av et hydrocarbonutgangsmateriale, ved hvilken man i en omformingssone, ved et overtrykk mellom 3,5 og 24,8 atmosfærer og i nærvær av svovel, bringer hydrocarbonutgangsmaterialet i kontakt med hydrogen og et katalysatormateriale som omfatter en metallkomponent av platinagruppen og et uorganisk oxyd, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved at den utføres i et hovedsakelig vannfritt miljø som inneholder mellom 10 og 3000, fortrinnsvis mellom 10 og 1000 vektdeler svovel pr. million vektdeler av hydrocarbonutgangsmaterialet, idet det anvendes et hydrocarbonutgangsmateriale som ikke inneholder oxygenholdige forbindelser i noen mengde større enn 5 vektdeler pr. million, beregnet på vann. Videre vil ved foretrukne utførelsesformer av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen katalysatormaterialet inneholde en komponent bestående av bundet halogen, og omformingsbetingelsene vil innbefatte en temperatur i området fra 454°C til 566°C , en væskeromhastighet pr. time fra 1,0 til 5,0, et molforhold hydrogen : hydrogenutgangsmateriale fra 4 til 12 og et trykk av 5,1 til 20,4 atmosfærer.

Som ovenfor angitt er det sterke grunner til å anta at den iaktatte nedsettelse av aktiviteten av omformingskatalysatoren først og fremst skyldes akkumuleringen av carbonavsetninger på katalysatoren, hvilke avsetninger blokkerer katalysatorens reaktive punkter fore reaktantene. Det har nu vist seg at tilstedeværelsen av avpassede mengder svovel i reaksjonsmiljøet, fortrinnsvis i form av hydrogensulfid, i vesentlig grad forsinker dannelsen av disse carbonavsetninger. Det antas at hydrogensulfidet adsorberes på katalysatorens platina-

punkter og derved konkurrerer med koksforløperne om disse punkter, inntil det oppstår en situasjon med dynamisk likevekt mellom det adsorberte hydrogensulfid og det frie hydrogensulfid i det katalytiske miljø. Det antas videre at denne dynamiske adsorpsjon av hydrogensulfid har tendens til å "feie" koksforløperne vekk fra katalysatoren, fordi hydrogensulfidet har større affinitet for de aktive punkter og på grunn av fortynningseffekten av hydrogensulfidet som konsentreres på katalysatoren overflate. Tilstedeværelsen av hydrogensulfidet i avpasset konsentrasjon synes ikke å innvirke i noen vesentlig grad på disse platinapunktets dehydrogeneringsaktivitet. Det har nu vist seg at tilstedeværelsen av hydrogensulfid i seg selv ikke er tilstrekkelig. I tillegg dertil må det katalytiske miljø være hovedsakelig fritt for vann eller forbindelser som vil gi vann under betingelsene som opprettholdes i omformingssonen. Denne fordring med hensyn til utelukkelse av vann er foreskrevet som følge av to iakttagelser. Den første er at tilstedeværelsen av selv små mengder vann ved lave hydrogenpartialtrykk har tendens til å fremme overdreven hydrocracking med derav følgende større dannelselse av carboniumioner som, som ovenfor forklart, inngår i carbonavsetningsreaksjoner. Den annen iakttagelse er at tilstedeværelsen av vann og hydrogensulfid i reaksjonsmiljøet tenderer til å fremme uønsket vekst av metalliske krystallitter som vil redusere antallet av tilgjengelige metalliske punkter på katalysatoren og følgelig deaktivere katalysatoren for de viktigste kvalitetshøynende reaksjoner, idet de metalliske punkter antas å være bestemmende for disse. Sammenfatningsvis har derfor den foreliggende oppfinnelse sin forankring i erkjennelsen av at tilstedeværelsen av avpassede konsentrasjoner av hydrogensulfid sammen med utelukkelse av vann i vesentlig grad vil redusere den iaktatte hastighet av deaktiveringen av platinaholdige omformingskatalysatorer, og at denne gunstige effekt markert gir seg til kjenne ved lave hydrogenpartialtrykk.

Det er hensiktsmessig å definere flere av de uttrykk som anvendes i denne beskrivelse. Uttrykket "bensinens kokeområde" eller "bensinkokeområdet" anvendes i forbindelse med hydrocarbonblandinger som koker i et område med en øvre grense fra ca. 204°C til ca. 219°C . Uttrykket "naftha" betegner en valgt fraksjon av et destillat som koker i bensinkokeområdet, og som vanligvis vil ha et begynnelsekokepunkt fra 66°C til 121°C og et sluttkokepunkt fra 177°C til 232°C . Uttrykket "hydrocarbonfraksjon eller -destillat" refererer

til en del av en petroleumsråolje, en blanding av hydrocarboner eller en del av et kulltjæredestillat eller av en skiferolje, som koker i et gitt temperaturområde. Uttrykket "nærvær av svovel" refererer til den situasjon hvor svovelet, vanligvis i form av hydrogensulfid, foreligger i intim blanding med reaktantene i omformingssonen, og den angitte totale mengde svovel refererer seg til den totale mengde ekvivalent svovel i svovelholdige forbindelser som tilføres omformingssonen, uansett kilde. De her angitte svovelkonsentrasjoner er beregnet som vektdeler svovel pr. million vektdeler hydrocarbonutgangsmateriale (dpm) og er beregnet på basis av elementært svovel selv om svovelet er tilstede i form av en forbindelse. Uttrykket "hovedsakelig vannfri" refererer seg til den situasjon hvor totalmengden av vann og vann-dannende forbindelser som tilføres omformingssonen, er mindre enn 20 dpm på vektbasis beregnet på hydrocarbonutgangsblandingen, og beregnet som ekvivalent vektmengde vann. Den totale mengde vann og vann-dannende forbindelser er fortrinnsvis vesentlig mindre enn denne mengde. Uttrykket "reduserbar svovelholdig forbindelse" betegner en forbindelse som gir hydrogensulfid under de i omformingssonen rådende betingelser, og som ikke inneholder oxygen. Uttrykket "selektivitet", anvendt på en omformingsoperasjon, betegner prosessens evne til å fremme ønskede octan-forbedrende reaksjoner og å inhibere uønskede reaksjoner. Uttrykket "aktivitet", når anvendt i forbindelse med omforming, refererer seg til prosessens evne til å produsere et produkt med den nødvendige kvalitet med hensyn til octantall. Uttrykket "stabilitet", anvendt i forbindelse med omforings, refererer seg til hastigheten med hvilken de med prosessen forbundne driftsparametre endres. Eksempelvis er et vanlig mål på stabiliteten den hastighet med hvilken temperaturen må endres for å opprettholde et produkt av en gitt kvalitet. Dess slakkere helningen av temperaturkurven er, dess mer stabil er prosessen. Uttrykket "metallisk komponent av platinagruppen" omfatter alle elementer av gruppe VIII i det periodiske system som har en atomvekt større enn 100, såvel som forbindelser og blandinger av disse. Uttrykket "væskeromhastighet pr. time" er definert som det volum av den angjeldende væske som strømmer over katalysatorskiktet pr. time dividert med volumet av katalysatoren i reaksjonssonen.

De hydrocarbonutgangsmaterialer som kan omdannes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er hydrocarbonfraksjoner inneholdende naftener og paraffiner. De foretrukne utgangsmaterialer er de som hovedsakelig består av naftener og paraffiner, ennskjønt også aromater og/eller olefiner i visse tilfeller kan være tilstede. Denne

foretrukne klasse innbefatter direkte avdestillerte bensiner, naturlige bensiner og lignende. På den annen side er det ofte fordelaktig å mate omformingsprosessen ifølge nærværende oppfinnelse med termisk eller katalytisk crackede bensiner eller høyerekokende fraksjoner derav. Også blandinger av direkte avdestillerte og crackede bensiner kan anvendes. Bensinutgangsmaterialet kan være en bensin med komponenter i hele bensinkokeområdet og med et begynnelseskokepunkt fra 10°C til 38°C og et sluttkokepunkt fra 169°C til 219°C , eller det kan være en valgt fraksjon derav, som vanligvis vil være en høyerekokende fraksjon som ofte betegnes som en tung naftha. Det er også mulig å tilføre den foreliggende fremgangsmåte urene hydrocarboner eller hydrocarbonblandinger, vanligvis paraffiner eller nafthener, som det er ønskelig å overføre til aromater. Som det skal illustreres i et spesifikt eksempel er prosessen særlig anvendelig for omdannelse av acykliske paraffiner til aromater. Det er også å merke at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for å være effektiv ikke er avhengig av tilstedeværelse av noen bestemt konsentrasjon av nafthener i hydrocarbonutgangsmaterialet, ennskjönt disse forbindelser, når de er tilstede, lett omdannes til de tilsvarende aromater. Denne evne til å dehydrocyklisere acykliske paraffiner i tilfredsstillende utbytter ved stabile betingelser utgjør en spesiell fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Utgangsmaterialet som tilføres fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kontrolleres med fordel omhyggelig med hensyn til konsentrasjoner av svovelholdige og oxygenholdige forbindelser. Det foretrekkes vanligvis at svovelskonsentrasjonen reduseres til mindre enn 10 dpm, beregnet som svovel. Dette må ikke forstås slik at det ikke er mulig å foreta en omhyggelig avpasning av den allerede i utgangsmaterialet foreliggende konsentrasjon av svovelholdige forbindelser for å tilveiebringe den fordrede mengde svovel i reaksjonsmiljøet. Denne sistnevnte metode er imidlertid vanskelig å regulere og foretrekkes derfor ikke. I ethvert tilfelle foretrekkes det at den totale konsentrasjon av vann og vann-dannende forbindelser reduseres i det minste til 10 dpm, beregnet som den ekvivalente mengde vann, og aller helst til en mengde som er vesentlig mindre enn denne. Disse restriksjoner er av dobbelt viktighet ved en foretrukken utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ved hvilken hydrogengass som inneholdes i avløpet fra omformingssonen, separeres fra de øvrige komponenter i en høytrykksseparasjonssone og resirkuleres til omformingssonen, fordi vannet og hydrogensulfidet også vil bli tilbakeført sammen med

den hydrogenrike gass. Følgelig kan små mengder av disse materialer i tilførselsstrømmen, dersom prosessen ikke reguleres omhyggelig, opphopes i betydelige mengder i tilbakeløpsstrømmen. Metoder til å regulere konsentrasjonen av disse komponenter vil bli omtalt nedenfor.

Det foretrekkes derfor vanligvis først å redusere svovel- og oxygenkonsentrasjonen i utgangsmaterialet til meget lave verdier og deretter tilføre en avpasset mengde hydrogensulfid-dannende forbindelse. En hvilken som helst reduserbar svovelholdig forbindelse som ikke inneholder oxygen, og som omdannes til hydrogensulfid ved omsetning med hydrogen ved de i omformingssonen rådende betingelser, kan anvendes. Denne klasse innbefatter: alifatiske mercaptaner såsom ethylmercaptan, propylmercaptaner og tert. butylmercaptan; aromatiske mercaptaner såsom thiofenol og derivater derav; cycloalkanmercaptaner såsom cyclohexylmercaptan; alifatiske sulfider såsom ethylsulfid; aromatiske sulfider såsom fenylsulfid; alifatiske disulfider såsom tert. butyldisulfid; aromatiske disulfider såsom fenyldisulfid; dithiosyrer; thioaldehyder; thioketoner; og heterocykliske svovelforbindelser såsom thiofener og thiofaner. Dertil kan der anvendes fritt svovel eller hydrogensulfid, om så ønskes. Vanligvis foretrekkes det fra et økonomisk synspunkt og av hensiktsmessighetsgrunner å anvende et mercaptan såsom tert. butylmercaptan.

Konsentrasjonen av ekvivalent svovel i omformingssonen er en temmelig kompleks funksjon av den mengde hydrogensulfid som resirkuleres i den hydrogenrike gass, sammensetningen av utgangsmaterialet, hydrogensulfidkonsentrasjonen i produktstrømmen, katalysatorens aktivitet og betingelsene ved omformingsprosessen. Alle disse faktorer tatt i betraktning må den totale mengde hydrogensulfid og av reduserbar svovelforbindelse som innføres i omformingssonen uansett kilde, være i området fra 10 til 3000 dpm, beregnet som ekvivalent svovel, og fortrinnsvis i området fra 15 til 2000 dpm på vektbasis, beregnet på utgangsmaterialet. Ved en annen foretrukket utførelsesform, ved hvilken en vesentlig del av hydrogengassen i avløpet fra omformingssonen resirkuleres uten ytterligere behandling til omformingssonen, vil en reduserbar svovelforbindelse inneholdes i tilførselsblandingen i en mengde fra 10 til 1000 dpm ekvivalent svovel på vektbasis.

Som ovenfor angitt gjøres der ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen bruk av en katalysator inneholdende en metallisk komponent av platinagruppen. Skjønt platina foretrekkes, kan katalysatoren også

inneholde andre metaller av platinagruppen, såsom palladium, rhodium, ruthenium, osmium og iridium. Den metalliske komponent av platina-gruppen kan i det endelige katalysatormateriale foreligge i form av et halogenid, sulfid eller undersulfid. Det er å merke at de forskjellige metalliske komponenter ikke er nøyaktig ekvivalente i sin virkning. Vanligvis er mengden av den metalliske komponent som innlemmes i katalysatoren, liten sammenlignet med mengdene av de øvrige komponenter av denne. Eksempelvis vil platina og/eller palladium eller andre metaller fra platinagruppen vanligvis utgjøre fra 0,01 til 3,0 vekt% av den totale katalysator, beregnet som element, vanligvis fra 0,1 til 2,0 vekt%.

Uansett hvilken metallisk komponent som anvendes, bringes den vanligvis sammen med et tungtsmeltelig uorganisk oxyd såsom aluminiumoxyd, kiseltsyre, zirkoniumoxyd, magnesiumoxyd, boroxyd, thoriumoxyd, titanoxyd eller strontiumoxyd og blandinger av to eller flere av disse, såsom kiseltsyre - aluminiumoxyd, aluminiumoxyd-boroxyd eller kiseltsyre-aluminiumoxyd-zirkoniumoxyd, osv. De ovennevnte tungtsmeltelige uorganiske oxyder er nevnt i illustrasjonsøyemed, og det er ikke ment å begrense fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til bruk av disse. Det vil videre forståes at disse tungtsmeltelige uorganiske oxyder kan fremstilles etter en hvilken som helst egnet metode innbefattende fremstillingsmetoder med separate, suksessive eller samtidige utfelninger, eller de kan være naturlig forekommende materialer såsom leirearter eller jordarter som eventuelt kan være rensset eller aktivert ved spesiell behandling. De foretrukne tungtsmeltelige uorganiske oxyder for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter aluminiumoxyd, enten blandet med ett eller flere av ovennevnte tungtsmeltelige oxyder eller som eneste komponent av det tungtsmeltelige materiale som velges som bærer for de katalytisk aktive metallkomponenter. Uttrykket "aluminiumoxyd" er ment å skulle omfatte porøst aluminiumoxyd på ethvert oxydasjonstrinn og i alle hydratiserte former, såvel som aluminiumhydroxyd. Aluminiumoxyder kan fremstilles syntetisk eller være naturlig forekommende, og det kan være av den krystallinske type eller av geltypen. Uansett hvilken type aluminiumoxyd som anvendes, kan det aktiveres for anvendelsen ved en eller flere behandlinger innbefattende tørring, kalsinering, eller dampbehandling. Det kan foreligge i en form kjent som aktivert aluminiumoxyd, porøst aluminiumoxyd eller aluminiumoxyd-gel. De forskjellige former av aluminiumoxyd er kjent under mange handelsnavn og andre navn og er ment å skulle omfatte alle slike former.

Aluminiumoxydet kan fremstilles ved tilsetning av et egnet alkalisk reagens såsom ammoniumhydroxyd til et aluminiumsalt såsom aluminiumklorid eller aluminiumnitrat i en slik mengde at der fåes aluminiumhydroxyd, som etter tørking overføres til aluminiumoxyd. Aluminiumoxyder kan gies en hvilken som helst egnet form, f.eks. formes til sferoider, piller, ekstrudater, pulvere eller granuler. En foretrukken form for aluminiumoxydet er sferoiden, og egnede aluminiumoxyd-sferoider kan fremstilles etter en hvilken som helst av de kjente metoder. Det tørrede aluminiumoxyd kalsineres først ved en temperatur fra 454° til 566° C i et tidsrom av minst ca. 1 time og deretter ved en forhøyet temperatur fra 593° til 760° C i et tilstrekkelig langt tidsrom til å minske innholdet av flyktig materiale i det kalsinerte aluminiumoxyd til mindre enn ca. 2,0 vekt%.

En foretrukken katalysator for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, inneholder også bundet halogen. Dette bundne halogen kan være enten fluor, klor, jod, brom eller blandinger av disse. Fluor og klor foretrekkes, fordi de egner seg bedre for sammen-setning med de øvrige materialer og fordi de er lett anskaffelige. Halogenet kan tilsettes det kalsinerte bærer materialet på en hvilken som helst egnet måte, således at der fåes et endelig materiale som inneholder fra 0,1 til 1,5 vekt%, fortrinnsvis fra 0,4 til 0,9 vekt% halogen, beregnet som elementært sådant.

Komponenten av platinagruppen kan også innlemmes i katalysatormaterialet på en hvilken som helst egnet måte, f.eks. ved impregnering eller ved samtidig utfelning med en egnet platinagruppeforbindelse, såsom klorplatinasyre, platinacyanid, platinahydroxyd, platinasulfat, palladiumsulfid eller palladiumklorid. Platina er den foretrukne komponent og den tilsettes vanligvis bærer materialet ved at bærer materialet røres ut med en vandig oppløsning av klorplatinasyre. Etter impregneringen tørres det sammensatte materiale og underkastes vanligvis en kalsinering ved høy temperatur. Om ønskes kan det erholdte materialet dessuten underkastes behandling såsom reduksjon og/eller sulfidering.

Hydrocarboner kan omformes i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen under anvendelse av et fluidisert skikt, et fluidisert-stasjonært skikt, et oppslemmet skikt eller et bevegelig skikt. Det foretrekkes imidlertid å anvende fremgangsmåter hvor der gjøres bruk av et stasjonært skikt, først og fremst fordi fremgangsmåter av denne type gjerne medfører minimale tap ved nedslitning av den relativt

kostbare katalysator. En fremgangsmåte, hvor det inngår bruk av et stasjonært skikt, består i å forvarme en hydrogenrik gass og et hydrocarbonutgangsmateriale til omdannelsestemperatur og å lede denne blanding sammen med en reduserbar svovelholdig komponent gjennom flere hovedsakelig adiabatisk reaksjonssoner inneholdende en katalysator av den her beskrevne type. Den svovelholdige forbindelse kan tilsettes kontinuerlig eller periodevis. Den svovelholdige komponent kan tilsettes reaksjonssonen ved innløpet til katalysatoren, den kan tilsettes på et punkt på nedströmssiden av innløpet til reaksjonssonen, eller den kan, når flere reaktorer anvendes, innføres i den første reaktor eller til en hvilken som helst annen av reaktorene, eller den kan tilføres flere av reaktorene eller på flere punkter i den samme reaksjonssone. De omformede hydrocarboner utvinnes, og en hydrogenrik gass fraskilles og resirkuleres til reaksjonssonen. Det hører inn under oppfinnelsens ramme å innføre den svovelholdige komponent i denne hydrogenrike resirkulerte gass. Ved de fremgangsmåter hvor den hydrogenrike gass tilføres fra en ekstern kilde, hører det inn under oppfinnelsens ramme å innføre den svovelholdige komponent i denne hydrogenrike gassström. En annen type prosess med stasjonært skikt som er særlig egnet for visse typer operasjoner innebærer at man leder hydrocarbonutgangsmaterialet sammen med hydrogen og den forandrede mengde svovelholdige komponent gjennom rör inneholdende katalysatoren. Også i dette tilfelle utvinnes reformatet, mens hydrogen fraskilles eller resirkuleres til reaksjonssonen.

Den mest hensiktsmessige måte å tilføre den svovelholdige komponent til omformingssonen på, er vanligvis å blande den med hydrocarbonutgangsmaterialet som ledes til denne. En annen metode er å sette den til omformingssonen uavhengig av utgangsmaterialet men samtidig som hydrocarbonet omformes som ovenfor omtalt. Ytterligere en annen metode består i å tilsette den til den hydrogenrike gass som føres til reaksjonssonen.

Det hører inn under oppfinnelsens ramme å rense den hydrogenrike resirkulerte gass for å fjerne hovedsakelig alt tilstedeværende hydrogensulfid og vann. Den nödvendige mengde reduserbar svovelforbindelse vil da bli innført i reaksjonssonen ved hjelp av en hvilken som helst av de ovenfor omtalte metoder. Fordelen ved denne utförelse er den at man unngår det vanskelige problem å avpasse den resirkulerte ström for å forhindre opphopning av overdrevne mengder hydrogensulfid og spesielt av vann. For å oppnå dette kan det være hensiktsmessig å

lede den resirkulerte gass over natrium med stort overflateareal, aluminosilikater, molekylsikter, aluminiumoxyd, kisel syregel eller ioneutvekslerharpikser eller foreta oppløsningsmiddelekstraksjon med organiske oppløsningsmidler såsom diethylenglycol eller diethanolamin. Det er også å merke at det er mulig å utføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen under anvendelse av hydrogen som bare føres gjennom prosessen én gang, idet den ønskede mengde reduserbar svovelforbindelse tilsettes på en hvilken som helst av de ovennevnte måter. Fra et økonomisk synspunkt er imidlertid denne fremgangsmåte langt mindre gunstig enn den hvor i det minste en del av hydrogengassen i avløpet fra omformingssonen resirkuleres.

Som ovenfor angitt oppnåes stabil drift av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse ved trykk som fortrinnsvis er i området fra 3,4 til 24,8 atmosfærer og mer fordelaktig fra 5,1 til 20,4 atmosfærer. Det eksakte valg av driftstrykk innenfor disse områder foretaes primært under hensyntagen til det behandlede hydrocarbonutgangsmaterials karakteristika. Eksempelvis har man oppnådd stabil drift for en lett Kuwait-nafta ved 6,8 atmosfærer, som det skal vises til i eksemplene.

Temperaturen som kreves i omformingssonen, er vanligvis lavere enn den som kreves ved tilsvarende, konvensjonell høytrykksdrift. Tidligere, når der krevdes høyoctan, var det vanlig praksis å kjøre med høyere temperaturer for å avstedkomme mer hydrocracking av paraffiner og således konsentrere de forekommende aromater i produktstrømmen. Den foreliggende fremgangsmåte gjør bruk av en temperatur som passende kan være i området fra 427° til 593° C, og fortrinnsvis er i området fra 454° til 566° C.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse utføres hensiktsmessig under anvendelse av en væskeromhastighet pr. time i området fra 0,5 til 15,0 og fortrinnsvis i området fra 1,0 til 5,0. Forøvrig er mengden av hydrogenrik gass som tilføres sammen med hydrocarbonstrømmen, med fordel fra 0,5 til 20 mol hydrogen pr. mol hydrocarbon og er fortrinnsvis fra 5 til 12 mol hydrogen pr. mol hydrocarbon.

Et uvanlig trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er de lange intervaller mellom hver gang katalysatoren må regenereres. Tidligere har lavtrykksprosesser krevet omfattende foranstaltninger for å foreta den nødvendige regenerering for å kunne benytte katalysatoren i et regningssvarende tidsrom. Fordi fremgangsmåten ifølge

oppfinnelsen gir god stabilitet ved lavt trykk, samtidig som den fører til liten deaktivering av katalysatoren, kan den drives uten kostbare regenereringsinnretninger, såsom svingskiktreaktorer, hvorved store besparelser i kapitalomkostningene oppnåes. En annen grunn til å unngå hyppig regenerering er den overhengende fare for å få tilført små mengder vann i systemet fra regenereringsoperasjonen, som følge av ineffektiv renseteknikk eller at regenereringssyklusens oxydasjonstrinn er fullført. Som ovenfor angitt kan tilstedeværelsen av selv små mengder vann i systemet undergrave stabiliteten av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Følgelig må der taes strenge forholdsregler for å sikre at systemet er hovedsakelig fritt for vann etter de mindre hyppig utførte regenereringsoperasjoner.

Det vil forståes at valget av driftsbetingelser ved denne fremgangsmåten i det minste delvis avhenger av det behandlede utgangsmateriales fysikalske og/eller kjemiske egenskaper.

De nedenstående eksempler vil ytterligere illustrere fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

Dette eksempel viser virkningen av en trykkreduksjon på behandlingen av en lett Kuwait-nafta under anvendelse av en konvensjonell omformingskatalysator.

Katalysatoren ble fremstilt under anvendelse av 1,6 mm aluminiumoxydkuler, som inneholdt 0,90 vekt% bundet klor. Kulene ble blandet intimt med en tilstrekkelig mengde av en vandig oppløsning av klorplatinasyre i en sådan mengde at det ble erholdt 0,75 vekt% platina, beregnet som elementært sådant. De impregnerte kuler ble deretter tørret og derpå underkastet oxydasjon ved høy temperatur. Materialet ble deretter underkastet reduksjonsbehandling med forhøyet temperatur i hydrogenatmosfære. Denne reduksjonsbehandling ble etterfulgt av en sulfideringsbehandling ved høy temperatur, ved hvilken katalysatormaterialet ble utsatt for en atmosfære inneholdende hydrogensulfid. Det erholdte katalysatormateriale inneholdt 0,75 vekt% platina, 0,90 vekt% klorid beregnet som elementært klor og ca. 0,01 vekt% svovel beregnet som elementært svovel.

Utgangsmaterialet i dette eksempel var en spesielt fremstilt lett Kuwait-nafta med karakteristika som vist i tabell I.

123540

16

TABELL I - LETT KUWAIT-NAFTHA

Spesifikk egenvekt ved 20° C	0,7238
100 ml ASTM destillasjon, °C	
Startkokepunkt	80
5 %	86
10 %	90
30 %	95
50 %	103
70 %	112
90 %	122
95 %	126
Sluttkokepunkt	135
Svovel, deler pr. million (dpm)	1,6
Nitrogen, dpm	0,79
Vann, dpm	<2
Octantall F-1 "clear"	50,4
Octantall F-1 + 3 ml TEL/gass	73,8
Volum%, paraffiner	74,0
Volum%, naftener	19,0
Volum%, aromater	7,0

Utgangsmaterialet ble deretter underkastet en rekke aktivitet- og stabilitetstester som gikk ut på å lede utgangsmaterialet over en frisk porsjon på 100 cm³ av den ovennevnte katalysator ved en væskeromhastighet pr. time (LHSV-liquid hourly space velocity) på 1,5 og et hydrogenforhold på 12 mol total mengde resirkulert gass pr. mol hydrogencarbonutgangsmateriale. Testperioden varte 6 dager. Siktepunktet for octantallet var 100 F-1 "clear", og temperaturen ble stadig avpasset under testene for å tilfredsstille dette krav.

Testene ble utført i et omformingsanlegg hvor det ble brukt en enkelt omformingssone, en separasjonssone og en butanavdestilleringskolonne. Avløpet fra omformingssonen ble ledet til separasjonssonen, som ble holdt ved samme trykk som omformingssonen, men som ble holdt ved en temperatur på 13° C. En del av det gassformige avløp fra separasjonssonen ble resirkulert til omformingssonen for å tilveiebringe den nødvendige mengde hydrogen og for å opprettholde trykket i denne. Overskuddet av gassformig avløp fra separasjonssonen ble gjenvunnet separat. Væskeavløpet fra separasjonssonen ble ledet til en butanavdestilleringskolonne, i hvilken de lette komponenter

(dvs., hydrocarboner i området $C_1 - C_4$) ble fjernet. C_5 -produktet fra butanavdestilleringskolonnen ble utvunnet separat og analysert.

Formålet med forsøksrekken var å studere virkningen av trykk-reduksjon, mens de ovenfor omtalte prosessvariable ble holdt hovedsakelig konstant. Noen signifikante resultater av denne forsøksrekke er vist i den nedenstående tabell II.

TABELL II - FORSÖK MED Å VARIERE TRYKKET

Trykk i anlegget (ato)	Temp. °C	DOH/TOT gass- forhold	Utbytte av C_5 + i vol%	% H_2 i til- bakelöpet	Vol% aromater i produktet (bereg- net på utg.mat.)
20,4	537	0,176	66,9	74,6	45,4
13,6	533	0,108	70,5	80,3	48,4
10,2	531	0,078	72,3	81,4	50,7
6,8	529	0,053	73,2	82,6	50,3

Denne tabell viser resultatene som ble oppnådd etter den fjerde dag av hver av testene. I det nedenstående forklares de betegnelser som er brukt i tabell II.

A. DOH/TOT-gassforholdet er forholdet mellom volumet av gassen som taes ut over toppen av butanavdestilleringskolonnen og volumet av den totale gassmengde (overskudd av separatorgass + gass fra butanavdestilleringskolonnen) som taes ut fra enheten. Det gir et uttrykk for det relative utbytte av det ønskede lette produkt fra reaksjonen, spesielt når det bedømmes sammen med data som viser enheten av det resirkulerte hydrogen, og det er i en viss utstrekning en indikasjon på den relative stabilitet av katalysatoren, fordi ustabilitet av katalysatoren ledsages av en økning i den uønskede, overdrevne hydrocracking til lette gasser.

B. C_5 + utbytte i vol% er det prosentvise volum av det opprinnelige utgangsmateriale som taes ut i bunnen av butanavdestilleringskolonnen og er vanligvis den parameter som har den største interesse i økonomisk henseende.

C. % H_2 i tilbakelöpet er molprosenten hydrogengass i den til omformingsonen resirkulerte strøm.

D. Vol% aromater er volumet av aromater som dannes, uttrykt som prosentvis andel av det totale volum av utgangsmaterialet. Da aromatinnholdet er hovedkomponenten i octantallfunksjonen, gir

den et tilnærmet uttrykk for prosessens selektivitet hva angår de ovennevnte kvalitetsøkende reaksjoner.

Det kan således sees av tabell II at en minskning av prosessstrykket forårsaket følgende:

A. Med avtagende trykk sank DOH/TOT-gassforholdet, og renheten av den resirkulerte hydrogenstrøm øket, hvilket viser at der fant sted en vesentlig reduksjon av den uønskede hydrocracking til lette gasser.

B. Minskningen av den uønskede hydrocracking ble ledsaget av en økning av C_5^+ -utbyttet på volumprosentbasis.

C. Trykkreduksjonen forårsaket også en økning av renheten av det resirkulerte hydrogen, først og fremst som følge av minskningen i dannelsen av lette gasser som følge av uønsket hydrocracking.

D. Reduksjonen i den uønskede hydrocracking ble ledsaget av en økning i foretrukne kvalitetsforbedrende reaksjoner som vist ved de data som angir volumprosent aromater.

Det er også å merke at trykkminskningen ble ledsaget av en betydelig minskning av den reaktortemperatur som måtte holdes etter 4 dagers drift for å opprettholde det tilsiktede octantall. Tatt i betraktning hydrocrackingsreaksjonens nøye avhengighet av temperaturen var dette en ytterligere faktor i retning av å redusere den uønskede hydrocracking til et minimum.

I tråd med den ovenstående redegjørelse skal det ikke legges skjul på at disse bemerkelsesverdige resultatater ikke ble oppnådd uten ledsagende uheldige virkninger. Dette illustreres i tabell III. Som det vil sees av tabellen ledsages minskningen i trykket av en økning av ustabiliteten med hensyn til temperatur og utbytte. Dette er som ovenfor forklart forårsaket av den hurtige minskning i katalysatoraktiviteten for den kvalitetsøkende reaksjon som ledsager denne trykkreduksjon, som antas å være en kompleks funksjon av øket carbonavsetning på katalysatorens aktive punkter.

TABELL III - TEMPERATURSTABILITETSDATA

Trykk i an- legget	Temperaturforbedringer ^o C			Utbytte av C ₅ + i vol%		
	1.dag	6.dag	ΔT	1.dag	6.dag	Δ utbytte
20,5	527	538	+11	68,5	65,9	-2,6
13,6	522	535	+13	71,7	69,2	-2,5
10,2	520	534	+14	74,6	70,4	-4,2
6,8	518	534	+16	77,4	72,4	-5,2

Disse data illustrerer således den meget betydelige forbedring i utbytte og octantall som kan oppnåes ved at man reduserer reaktortrykket for å undertrykke hydrocracking og fremme aromatiseringen. Tabellen illustrerer også den motballansering som må foretaes med hensyn til stabilitetsproblemet for å dra full nytt av disse fordeler.

Eksempel 2

Dette eksempel viser fordelene som oppnåes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse med hensyn til dehydrocycliseringsreaksjonen, som er den reaksjon som har høyest octantallfordelende potensial. Dette octantallforbedrende potensial trer frem av den kjennsgjerning at paraffiner med octantall på 10 omdannes til aromater med midlere blandingsoctantall på 130.

En prøve av normal nonan (99,7 % renhet) inneholdende 0,4 dpm svovel og 6 - 7 deler vann pr. million deler ble bragt i kontakt med en katalysator inneholdende 0,9 vekt% bundet klor og 0,75 vekt% platina, og som var fremstilt i henhold til fremgangsmåten i eksempel 1. Omformingen ble utført ved en temperatur på 500^o C i først 6 timer og en temperatur på 520^o C og deretter i 6 timer. Trykket ble holdt på 6,8 atmosfærer. Vaskeromhastigheten pr. time ble holdt på 1,5, og molforholdet hydrogen : hydrocarbon ble holdt på 7,5.

Forsøkene ble utført i en prosess av hovedsakelig samme strømnings-skjema som det i eksempel 1 beskrevne, bortsett fra at der i tillegg ble brukt skrubbere inneholdende natrium med stort overflateareal for å tørre avløpet fra omformingsreaktoren og den resirkulerende hydrogenstrøm.

To forsøk ble utført. Resultatene av disse er oppført i tabell IV.

TABELL IV - RESULTATER AV FORSÖK MED NONAN

<u>Forsök nr.</u>	<u>Tilsatt S, C₅+ i vol% av i dpm</u>	<u>utg. mat.</u>	<u>Aromater i vol% av utg. mat.</u>
1	0	72,4	59,3
2	73	73,1	63,2

Tilsetningen av svovel i form av tertiært butylmercaptan og bortskaffelsen av praktisk talt alt vann fra den resirkulerte hydrogenström, mens alle de övrige variable ble holdt konstante, ga, som det sees av tabellen, en 0,7 % ökning i utbyttet av C₅+ i vol%, beregnet på utgangsmaterialet, og 3,9 % ökning i aromatinholdet i C₅+ produktfraksjonen. Disse resultater viser klart en vesentlig ökning i forekomsten av aromatiseringsreaksjoner og en minskning i forekomsten av ikke-selektive hydrocrackingsreaksjoner.

Octantallene for produktene ble ikke bestemt. Dersom imidlertid resultatene hadde vært vurdert på basis av octantall, ville forbedringen som oppnåes ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen, vært enda tydeligere. Dette er tilfellet fordi octantallet varierer omtrent direkte med produktets innhold av aromater. Imidlertid viser utbyttet av aromater klart den grad av forbedringer som kan forventes.

I tillegg er det verdt å merke seg at dersom forsökene var blitt utfört ved konstant octantall (det vil i dette tilfelle si hovedsakelig konstant innhold av aromater) ville man ha kunnet benytte lavere reaksjonstemperaturer for å oppnå ekvivalente resultater.

Eksempel 3

Dette eksempel viser en skadelig virkning ved tilstedeværelsen av vann i omformingsmiljøet som benyttes ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen.

En desulfurisert, direkte avdestillert Kuwait-naftha med karakteristika som vist i tabell V, ble omformet over en omformingskatalysator som hadde samme sammensetning, og som var fremstilt på samme måte som katalysatoren i eksempel 1. Prosessbetingelsene var: et overtrykk på 6,8 atmosfærer, en væskeromhastighet pr. time på 1,5 og et molforhold hydrogen : hydrocarbontilførsel på 7,5. Driftstemperaturen ble endret under forsökene for å holde octantallet av det avbutaniserte væskeprodukt på 100 F-1 "clear".

Strömningsskjemaet var hovedsakelig det samme som det beskrevet

i eksempel 1, bortsett fra at der i tillegg ble brukt tørkere inneholdende natrium med stort overflateareal for å fjerne praktisk talt alt hydrogensulfid og vann fra den resirkulerte hydrogenstrøm.

TABELL V - KARAKTERISTIKA FOR LETT KUWAIT-NAFTHA

100 ml ASTM destillasjoner, °C

Begynnelseskokepunkt	82
5 %	90
10	92
30	96
50	101
70	106
90	118
95	124
Sluttkokepunkt	151
Svovel, dpm	0,2
Nitrogen, dpm	0,1
Vann, dpm	< 1
Paraffiner, vol%	76
Olefiner, vol%	< 1
Nafthener	18
Aromater	6

Hensikten med denne forsøksrekke var å studere virkningene av vann (tilsatt utgangsmaterialet i form av tertiær butylalkohol) på omformingen av naftha-utgangsmaterialet i nærvær av 10 deler svovel pr. million deler (tilsatt utgangsmaterialet i form av tertiært heptylmercaptan). Resultatene av denne forsøksrekke er oppført i tabell VI.

TABELL VI - RESULTATER AV FORSÖK MED TILSETNING AV VANN

Forsök nr.	H ₂ O tilsatt dpm	S tilsatt dpm	Begynnel- sestemp. °C	Slutt- temp. °C	Δ T	Start- utbytte vol% C ₅ ⁺	Slutt- utbytte vol% C ₅ ⁺	Δ utbytte
1	500	10	516	> 560	> 44	68,5	< 56,5	< -12,0
2	250	10	517	> 554	> 37	65,5	< 57,0	< - 8,5
3	100	10	512	543 ^x	31	70,0	65,5 ^x	- 4,5
4	100	10	510	547 ^x	37	71,5	64,0 ^x	- 7,5
5	0	10	514	539	25	73,5 ^x	69,0	- 4,5
6	0	2	514	542	28	70,4 ^x	66,4	- 4,0

- ^x betegner at dataet ble ekstrapolert for å normalisere det med hensyn til tiden
- > betegner at den virkelige verdi var vesentlig større enn den oppførte verdi
- < betegner at den virkelige verdi var vesentlig større enn den oppførte verdi

Resultatene er i tabell IV oppført uttrykt som reaktortemperatur og C_5^+ i vol% av utgangsmaterialet (dvs. utbyttet av pentaner og tyngre komponenter) etter de første 24 timer (betegnet "start" i tabellen) og etter 144 timers drift. Forsøk 1 og 2 ble avsluttet for tidlig på grunn av overdreven deaktivering, og det er følgelig for disse forsøk gitt data som gjelder for tidspunktet umiddelbart før forsøket ble avsluttet. Forsøkene 4 og 5 ble utført under like betingelser, med den eneste unntagelse at der under forsøk 5 ble satt 2 deler klorid til utgangsmaterialet pr. million deler av dette. Forsøk 5 er et kontrollforsøk som ble utført i overensstemmelse med fordringene ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Forsøk 6 er et ytterligere kontrollforsøk som, i sammenligning med forsøk 5, er ment å skulle illustrere at der gies et minimum for den mengde svovel som må være tilstede i utgangsmaterialet for at fordelene ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal kunne oppnåes.

Som det vil sees at tabellen er tilstedeværelsen av vann i katalysatormiljøet skadelig for prosessen både hva angår temperaturstabilitet og stabiliteten av utbyttet. Det er også å merke at utbyttenes størrelse er betydelig lavere for forsøkene som ble utført med vann tilstede, enn ved forsøkene som ble utført hovedsakelig uten nærvær av vann (dvs. forsøk 5 og 6). Dette indikerer overdreven dannelse av lette gasser som følge av uønsket hydrocracking når vann er tilstede sammen med hydrogensulfid i katalysatormiljøet. Også temperaturdifferansene bekrefter den forutsatte ustabilitet av en omformingsoperasjon i nærvær av vann og hydrogensulfid.

Det kan lett fastslåes på grunnlag av dataene for forsøk 5 at utelatelsen av vann fra katalysatormiljøet øket både temperaturstabiliteten og stabiliteten av utbyttet. Dessuten viser en sammenligning av forsøk 5 med forsøk 6 en heving av utbyttekurven svarende til tilsetningen av 8 deler svovel pr. million deler utgangsmateriale, hvilket visserlig er et bemerkelsesverdig resultat av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Dessuten ble for forsök 5 og 6 carbonavsetningen på katalysatoren målt etter en testperiode og viste seg å være 4,07 vekt% for katalysatoren anvendt ved forsök 5 og 4,26 vekt% for forsök 6. Denne forskjell på 0,19 vekt% frembragt av en høyere svovelkonsentrasjon viser en generell tendens ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen til å redusere dannelseshastigheten av carbonavsetninger på katalysatoren.

Eksempel 4

Dette eksempel viser virkningene av å variere mengden av hydrogensulfid som tilføres omformingssonen under utförelsen av den foreliggende oppfinnelse.

Ved denne forsöksrekke ble utgangsmaterialet, strömnings-skjemaet og katalysatorsammensetningen holdt hovedsakelig konstante for å kunne studere virkningen av tilsetningen av varierende mengder svovel til omformingsmiljöet. Vann ble omhyggelig fjernet fra utgangsmaterialet, og omfattende forholdsregler ble tatt for å törre anlegget för denne forsöksrekke ble igangsatt, for derved å oppnå et hovedsakelig vannfritt miljø.

Utgangsmaterialet, strömnings-skjemaet, prosessparametrene og katalysatorens sammensetning og fremstillingsmåten var de samme som ovenfor beskrevet i eksempel 3, bortsett fra at katalysatoren i forsök 6 bare innehold 0,60 vekt% klorid. Også her ble driftstemperaturen endret under testperioden på 144 timer for å opprettholde et octantall på 100 F-1 "clear" i det avbutaniserte testprodukt.

Resultatene av forsökene er oppfört i tabell VII. Disse resultater kan korreleres med hensyn til temperaturstabilitet og utbytte-stabilitet over det tidsrom som har interesse. Det er å forstå at temperaturstabiliteten er den viktigste parameter såvidt katalysatorens brukstid angår, på grunn av den markerte ökning i carbonavsetnings-hastigheten ved høyere temperaturer, som ovenfor forklart. Som det vil sees av tabellen, viser temperaturdifferansen mellom slutten av den förste periode og slutten av den siste periode en bemerkelses-verdig minskning med ökende konsentrasjon av hydrogensulfid i katalysatormiljöet. Det vil forståes at fordi den resirkulerte hydrogen-gass skrubbes til meget små innhold av hydrogensulfid, kommer praktisk talt alt hydrogensulfidet fra det til utgangsmaterialet tilförte svovel. (Som ovenfor angitt behöver ikke dette alltid å være tilfellet).

Av tabell VII kan det også utleses at ökningen i stabiliteten

123540

24

av reaksjonstemperaturen ble ledsaget av en økning i utbyttet og av en økning i stabiliteten av utbyttet. Da f.eks. svovelkonsentrasjonen i utgangsmaterialet ble endret fra 2 deler til 1200 deler pr. million, falt temperaturdifferansen over prosessperioden fra 26°C til 9°C , mens forskjellen i utbyttet falt fra -4,0 til -1,9, og, hvilket er av stor betydning, byttet øket omtrent 2 - 4 %, beregnet på volumet av tilført utgangsmateriale. Disse data viser klart den økede stabilitet som oppnåes ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Tabell VII illustrerer også en annen karakteristisk fordel som oppnåes med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, nemlig minskningen av carbonavsetningshastigheten som finner sted med økende konsentrasjon av svovel i utgangsmaterialet. Som man kan forvise seg om ved å studere tabellen, minsket den prosentvise mengde carbon avsatt på katalysatoren etter 144-timers-forsøket jevnt med økende svovelinnhold. Eksempelvis var carbonavsetningen på 4,26 vekt% av katalysatoren ved tilsetning av 2 deler svovel pr. million, mens den ved tilsetning av 1200 deler svovel pr. million var nede i 1,86 vekt%, hvilket klart viser et meget fordelaktig trekk ved oppfinnelsen.

Det er å merke at valget av svovelkonsentrasjon i et gitt tilfelle vil være avhengig av utgangsmaterialets sammensetning, innstillingen av systemets driftsparametre og det ønskede octantall av den uttatte produktstrøm. Svovelkonsentrasjonen må derfor bestemmes for hvert utgangsmateriale innenfor de ovenfor angitte grenser.

TABELL VII - RESULTATER AV FORSÖK MED Å VARIERE SVOVELINNHALDET

For- sök nr.	S tilsatt dpm	Begynnelse- temp. °C	Slutt- temp. °C	Δ T	Startut- bytte ^{xx} vol% C ₅ ⁺	Slutt- utbytte vol% C ₅ ⁺	Δ ut- bytte	Vekt% Car- bonavsetn. på kataly- satoren
1	2	514	540	26	70,4 ^x	66,4	-4,0	4,26
2	10	514	539	25	73,5 ^x	69,0	-4,5	4,08
3	50	515	542	27	73,5 ^x	69,1	-4,4	4,23
4	100	514	537	23	74,5 ^x	70,2	-4,3	3,91
5	300	513	527	14	70,8 ^x	71,6	+0,8	2,47
6	600	516	527	11	73,6 ^x	71,3	-2,3	2,20
7	1200	513	522	9	73,0 ^x	71,1	-1,9	1,86
8	2400	506	516	10	71,0	69,0	-2,0	1,81

^x betegner at dataet ble ekstrapolert for å normalisere det med hensyn til tiden

^{xx} Utbyttet beregnet i vol% av utgangsmaterialet

Eksempel 5

En desulfurisert tung Kuwait-nafta med et begynnelseskokepunkt på 80° C og et sluttkokepunkt på 173° C, og et svovelinnhold mindre enn 1 del pr. million deler, et nitrogeninnhold på mindre enn 5 dpm og et vanninnhold på 1 dpm, tilføres til en omformingssone inneholdende en katalysator bestående av aluminiumoxyd, 0,75 vekt% platina, 0,90 vekt% klorid og 0,10 vekt% bundet svovel. Katalysatoren fremstilles etter den i eksempel 1 beskrevne metode.

Omformingsprosessen utføres ved et overtrykk på 10,2 atmosfærer, en væskeromhastighet pr. time på 1,5 og et molforhold hydrogen : hydrocarbon på 7,5. Reaktorens start-temperatur er 521° C.

Strømningsskjemaet er hovedsakelig som følger: Utgangsmaterialet føres sammen med en hydrogenrik gass over omformingskatalysatoren og inn i en høytrykksseparasjonssone. En del av den hydrogenrike gass fra separasjonssonen resirkuleres til omformingssonen, og væskeavløpet fra separasjonssonen aybutaniseres, hvorved det erholdes et produkt med høyt octantall. Før anlegget oppstartes, tørres det til et innhold i tilbakeløpssgassen av 10 dpm vann ved å sirkulere hydrogen gjennom en molekylsiktørre ved 27,2 atmosfærer overtrykk.

Tertiært butylmercaptan settes til utgangsmaterialet for å opprettholde den totale mengde hydrogensulfid i omformingssonen, både den som tilføres sammen med utgangsmaterialet og den som tilføres

123540

26

med den resirkulerte hydrogengass, på 1500 dpm, beregnet på utgangsmaterialet.

Reaktortemperaturen justeres gjennom forsøket i den hensikt å opprettholde et octantall på 100 F-1 "clear" i den avbutaniserte produktstrøm.

Proessen kjøres i et lengere tidsrom med meget liten endring i deaktiveringshastigheten. Denne hastighet er omtrent den samme som den som observeres for det samme utgangsmaterialet ved en prosess som drives ved et overtrykk på $3\frac{1}{4}$ atmosfærer men uten den regulering av omformingsmiljøet som kjennetegner fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. En stabilitet tilsvarende den som oppnåes ved meget høyere trykk, observeres altså ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og dessuten oppnåes der en gevinst med hensyn til utbytte av avbutanisert produkt på 6 - 7 % i forhold til det som skulle kunne oppnåes ved $3\frac{1}{4}$ ato for samme octantall.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved katalytisk omforming av et hydrocarbonutgangsmateriale, ved hvilken man i en omformingssone, ved et overtrykk mellom 3,5 og 24,8 atmosfærer og i nærvær av svovel, bringer hydrocarbonutgangsmaterialet i kontakt med hydrogen og et katalysatormateriale som omfatter en metallkomponent av platinagruppen og et tungtsmeltelig uorganisk oxyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at omformingen utføres i et hovedsakelig vannfritt miljø som inneholder mellom 10 og 3000, fortrinnsvis mellom 10 og 1000 vektdeler svovel pr. million vektdeler av hydrocarbonutgangsmaterialet, idet det anvendes et hydrocarbonutgangsmateriale som ikke inneholder oxygenholdige forbindelser i noen mengde større enn 5 vektdeler pr. million, beregnet som vann.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 97.533

Tysk utl. skrift nr. 1.000.949, 1.006.104

U.S. patent nr. 2.861.944, 2.952.611, 3.006.841, 3.177.136, 3.201.343