

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163571 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0372/83

(51) Int.Cl.5

B 01 J 29/32  
C 10 G 35/095

(22) Indleveringsdag: 31 jan 1983

(41) Alm. tilgængelig: 02 aug 1983

(44) Fremlagt: 16 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 feb 1982 US 344570 01 feb 1982 US 344571 28 jun 1982 US 392907

06 aug 1982 US 405837 20 sep 1982 US 420541 24 sep 1982 US 422798

(71) Ansøger: \*CHEVRON RESEARCH COMPANY; 525 Market Street; San Francisco; California, US

(72) Opfinder: Waldeen Carl \*Buss; US, Thomas Robert \*Hughes; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Katalysator omfattende en type L zeolit og mindst et gruppe VIII metal, samt anvendelse deraf

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 2323664

(57) Sammendrag

372-83

Komposition bestående af (a) en type L zeolit, (b) mindst ét gruppe VIII metal, fortrinsvis platin, i en mængde på 0,1 til 5, fortrinsvis 0,1 til 1,5 vægt%, og (c) et jordalkalimetall valgt blandt barium, strontium og calcium, fortrinsvis barium, i en mængde på 0,1 til 35, fortrinsvis 1 til 20 vægt%. Type L zeolitkrystallerne er fortrinsvis større end 500 Å og bedst større end 1000 Å.

Ved fremgangsmåden anvendes kompositionen som katalysator ved reformning af carbonhydrider især til dehydro-ringslutning af acycliske carbonhydrider, dehydroisomerisering af alkylcyclopentaner og dealkylering af toluen. Kompositionen har ved brug i fremgangsmåden en fremragende stabilitet og selektivitet.

Opfindelsen angår en katalysator omfattende en type L zeolit og mindst et gruppeVIII metal, samt anvendelse af en sådan katalysator.

Katalytisk reformering er velkendt indenfor olie-  
5 industrien og angiver en behandling af naphthafraktionerne for at forbedre oktantallet ved fremstilling af aromatiske stoffer. De vigtigere carbonhydridreaktioner, der sker under reformeringsprocessen, inkluderer dehydrogenering af cyclohexaner til aromater, dehydroisomeri-  
10 sering af alkylcyclopentaner til aromater og dehydrocyclisering af acycliske carbonhydrider til aromater. Der sker også en række andre reaktioner inklusive de følgende: dealkylering af alkylbenzener, isomerisering af paraffiner og hydrokrakningsreaktioner, der giver  
15 lette gasformige carbonhydrider, f.eks. methan, ethan, propan og butan. Hydrokrakningsreaktioner skal især minimeres under reformering, eftersom de nedsætter udbyttet af i benzinområdet kogende produkter og hydrogen.

På grund af efterspørgslen efter benzin med højt  
20 oktantal til brug som motorbrændstof osv. udføres der extensiv forskning for at udvikle forbedrede reformeringskatalysatorer og katalytiske reformeringsprocesser. Katalysatorer til vellykkede reformeringsprocesser må besidde god selektivitet, dvs. være i stand til at  
25 frembringe store udbytter af flydende produkter i benzinkgeområdet, og indeholdende store koncentrationer af aromatiske carbonhydrider med højt oktantal og følgelig små udbytter af lette gasformige carbonhydrider. Katalysatorerne skal have god aktivitet for at den tem-  
30 peratur, der kræves til at fremstille et vist kvalitetsprodukt, ikke behøver at være for høj. Det er også nødvendigt, at katalysatorerne enten har god stabilitet, for at aktivitets- og selektivitetsegenskaberne kan bevares under længere driftstider, eller er tilstrække-  
35 ligt regenererbare til at muliggøre hyppig regenerering uden tab af ydeevne.

Katalysatorer, der omfatter platin, f.eks. platin båret på aluminiumoxid, er velkendte og

udbredt anvendte til reformering af naphthaer. De vigtigste produkter fra katalytisk reformering er benzen og alkylbenzener. Disse aromatiske carbonhydrider har stor værdi som komponenter med højt oktantal i benzin.

- 5           Katalytisk reformering er også en vigtig proces for den kemiske industri på grund af den store og stigende efterspørgsel efter aromatiske carbonhydrider til brug ved fremstilling af forskellige kemiske produkter såsom syntetiske fibre, insekticider, klæbemidler,
- 10   detergenter, plasttyper, syntetiske gummiarter, farmaceutiske produkter, benzin med højt oktantal, parfumer, tørrende olier, ionbytterharpikser og forskellige andre produkter, der er velkendte for fagmænd. Et eksempel på denne efterspørgsel ligger i fremstilling af alkylerede
- 15   aromater såsom ethylbenzen, cumen og dodecylbenzen ved anvendelse af de passende monoolefiner til at alkylere benzen. Et andet eksempel på denne efterspørgsel ligger i området med chlorering af benzen til fremstilling af chlorbenzen, der derefter anvendes til
- 20   fremstilling af phenol ved hydrolyse med natriumhydroxid. Hovedanvendelsen af phenol ligger i fremstilling af phenol-formaldehydharpikser og plastarter. En anden fremstillingsvej til phenol anvender cumen som udgangsmateriale og involverer oxidation af cumen med luft
- 25   til cumenhydroperoxid, der derefter kan nedbrydes til phenol og acetone ved påvirkning med en passende syre. Efterspørgslen efter ethylbenzen skyldes hovedsagelig dets anvendelse til fremstilling af styren ved selektiv dehydrogenering. Styren anvendes på sin side til frem-
- 30   stilling af styren-butadiengummi og polystyren. Orthoxylen oxideres typisk til phthalsyreanhydrid ved omsætning med luft i dampfasen i nærværelse af en vanadiumpentoxidkatalysator. Phthalsyreanhydrid anvendes på sin side til fremstilling af blødgøringsmidler, poly-
- 35   estere og harpikstyper. Efterspørgslen efter paraxylen

skyldes i det væsentlige dets anvendelse ved fremstilling af terephthalsyre eller dimethylterephthalat, der på sin side omsættes med ethylenglycol og polymeriseres til opnåelse af polyesterfibre. En væsentlig efterspørgsel efter benzen skyldes også dets anvendelse til fremstilling af anilin, nylon, maleinsyreanhydrid, opløsningsmidler og lignende petrokemiske produkter. Toluen er på den anden side i det mindste i forhold til benzen og C<sub>8</sub>-aromaterne ikke meget efterspurgt indenfor den petrokemiske industri som et grundlæggende byggeblok-kemikalie. Følgelig hydrodealkyleres væsentlige mængder toluen til benzen eller disproportioneres til benzen og xylen. En anden anvendelse af toluen er forbundet med transalkyleringen af trimethylbenzen med toluen til opnåelse af xylen.

Som svar på denne efterspørgsel for disse aromatiske produkter har teknikken udviklet, og industrien anvendt en række alternative metoder til at fremstille dem i kommercielle mængder. Et forsøg har været fremstillingen af et betydeligt antal katalytiske reformere til fremstilling af aromatiske carbonhydrider til brug som udgangsmaterialer ved fremstilling af kemikalier. Som det er tilfældet med de fleste katalytiske processer involverer det væsentligste mål for effektiviteten ved katalytisk reformering processens evne til at omdanne udgangsmaterialerne til de ønskede produkter over længere tidsrum med minimal påvirkning fra bireaktioner.

Dehydrogeneringen af cyclohexan og alkylcyclohexaner til benzen og alkylbenzener er den termodynamisk mest gunstige type af aromatiseringsreaktion ved katalytisk reformering. Dette betyder, at dehydrogenering af cyclohexaner kan give et større forhold mellem aromatisk produkt og ikke aromatisk reaktant end nogen af de to andre typer aromatiseringsreaktioner ved en given reaktionstemperatur og -tryk. Endvidere er dehydrogenering af cyclohexaner den hurtigste af de tre aromatiseringsreaktioner. Som en følge af disse termo-

dynamiske og kinetiske betragtninger er selektiviteten for dehydrogenering af cyclohexaner højere end for dehydroisomerisering eller dehydrocyclisering. Dehydroisomerisering af alkylcyclopentaner er noget mindre  
5 begunstiget både termodynamisk og kinetisk. Dens selektivitet er, skønt den i almindelighed er høj, lavere end selektiviteten for dehydrogenering. Dehydrocyclisering af paraffiner er meget mindre begunstiget både termodynamisk og kinetisk. Ved konventionel reformering  
10 er dens selektivitet meget lavere end selektiviteten for de to andre aromatiseringsreaktioner.

Selektivitetsulempen ved paraffindehydrocyclisering er særligt stor for aromatiseringen af forbindelser med et lille antal carbonatomer pr. molekyle. Dehydro-  
15 cycliseringsselektiviteten ved konventionel reformering er meget lav for  $C_6$ -carbonhydrider. Den stiger med antallet af carbonatomer pr. molekyle, men forbliver væsentligt lavere end aromatiseringsselektiviteten for dehydrogenering eller dehydroisomerisering af  
20 naphthener med det samme antal carbonatomer pr. molekyle. En væsentlig forbedring i den katalytiske reformeringsproces vil fremfor alt kræve en drastisk forbedring i dehydrocycliseringsselektiviteten under samtidig opretholdelse af tilstrækkelig  
25 katalysatoraktivitet og -stabilitet.

Ved dehydrocycliseringsreaktionen både ring-sluttes og dehydrogeneres acycliske carbonhydrider til fremstilling af aromater. De konventionelle metoder til at udføre disse dehydrocycliseringsreaktioner er  
30 baseret på anvendelsen af katalysatorer omfattende et ædelmetal på en bærer. Kendte katalysatorer af denne type er baseret på aluminiumoxid som bærer for 0,2 til 0,8 vægt% platin og fortrinsvis et andet hjælpemetal.

En ulempe ved konventionelle naphthareformerings-  
35 katalysatorer er, at de i almindelighed for  $C_6$ - $C_8$ -paraffiner er mere selektive for andre reaktioner (såsom hydrokrakning) end de er for dehydrocyclisering. En væsentlig fordel ved katalysatoren ifølge opfindelsen

er dens høje selektivitet for dehydrocyclisering.

Muligheden for at anvende andre bærere end aluminium-oxid er også blevet undersøgt, og det er blevet foreslået at anvende visse molekylsigter såsom X- og Y-zeo-  
5 litter, der har porer, der er store nok til at carbonhydrider i benzinkogeområdet kan passere. Katalysatorer på basis af disse molekylsigter har imidlertid ikke været kommercielt vellykkede.

Ved den konventionelle fremgangsmåde til at  
10 udføre den tidligere nævnte dehydrocyclisering føres acycliske carbonhydrider, der skal omdannes, henover katalysatoren i nærværelse af hydrogen ved temperaturer af størrelsesordenen 500°C og tryk på fra 0,5 til 3 MPa. En del af carbonhydriderne omdannes til aromatiske  
15 carbonhydrider, og reaktionen ledsages af isomeriserings- og krakningsreaktioner, der også omdanner paraffinerne til isoparaffiner og lettere carbonhydrider.

Omdannelseshastigheden for de acycliske carbonhydrider til aromatiske carbonhydrider varierer med  
20 antallet af carbonatomer pr. reaktantmolekyle, reaktionsbetingelserne og katalysatorens art.

De katalysatorer, der hidtil er blevet anvendt, har givet jævnt tilfredsstillende resultater med tunge paraffiner, men mindre tilfredsstillende resultater  
25 med C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-paraffiner, især C<sub>6</sub>-paraffiner. Katalysatorer på basis af en type L-zeolit er mere selektive med hensyn til dehydrocycliseringsreaktionen og kan anvendes til at forbedre omdannelseshastigheden til aromatiske carbonhydrider uden at kræve større temperaturer end  
30 de, der kræves efter termodynamiske overvejelser (højere temperaturer har i almindelighed en betydelig negativ virkning på katalysatorens stabilitet), og de giver fremragende resultater med C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-paraffiner, men katalysatorer på basis af type L-zeolit har ikke opnået  
35 kommerciel anvendelse, øjensynlig på grund af utilstrækkelig stabilitet.

Ved en anden kendt fremgangsmåde til dehydrocyclisering af alifatiske carbonhydrider bringes carbonhydrider i

nærværelse af hydrogen i kontakt med en katalysator, der i det væsentlige består af en type L-zeolit med udbyttelige kationer, hvoraf mindst 90% er alkalimetallioner valgt fra gruppen bestående af lithium-, natrium-,  
5 kalium-, rubidium- og cæsiumioner og som indeholder mindst ét metal valgt fra gruppen bestående af metaller fra gruppe VIII i det periodiske system, tin og germanium, idet nævnte metal eller metaller inkluderer i det mindste ét metal fra gruppe VIII i det periodiske  
10 system med en dehydrogenerende virkning, således at i det mindste en del af udgangsmaterialet omdannes til aromatiske carbonhydrider.

Ved en særlig fordelagtig udførelsesform for denne fremgangsmåde anvendes en platin/alkalimetal/type L-zeolitkatalysator indeholdende cæsium eller rubidium på  
15 grund af dens fremragende aktivitet og selektivitet til omdannelse af hexaner og heptaner til aromater, men stabiliteten forbliver et problem.

Manglerne ved den kendte teknik overvindes ved  
20 hjælp af katalysatoren ifølge opfindelsen, omfattende en type L-zeolit og mindst et gruppe VIII metal, hvilken katalysator er ejendommelig ved, at den desuden omfatter et jordalkalimetal fra gruppen barium, strontium og calcium.

25 Denne katalysator giver en overlegen selektivitet med hensyn til omdannelse af acycliske carbonhydrider til aromater sammenlignet med den selektivitet, som fås ved kendte fremgangsmåder. Katalysatoren giver også tilfredsstillende levealder.

30 Der kan benyttes forskellige hensigtsmæssige udførelsesformer for katalysatoren ifølge opfindelsen som angivet i krav 2-7.

Katalysatoren indeholder fortrinsvis (a) en type L-zeolit indeholdende fra 0,1 til 5 vægt% platin, fortrinsvis fra 0,1 til 1,5 vægt% platin, og 0,1 til 40  
35 vægt% barium, fortrinsvis fra 0,1 til 35 vægt% barium, og mere foretrukket fra 1 til 20 vægt% barium, og (b) et uorganisk bindemiddel. Over 50% af type L-zeolitkrystal-

lerne er fortrinsvis større end 500 Å, mere foretrukket større end 1000 Å. I den mest foretrukne udførelsesform er mindst 80% af type L zeolitkrystallerne større end 1000 Å. Det uorganiske bindemiddel er fortrinsvis enten  
 5 et siliciumdioxid, aluminiumoxid, aluminosilikat eller en lerart. Carbonhydriderne bringes i kontakt med den bariumudbyttede type zeolit ved en temperatur på fra 400 til 600°C (fortrinsvis 430 til 550°C) en LHSV på fra 0,1 til 10 (fortrinsvis fra 0,3 til 5), et manometer-  
 10 tryk på fra 0 til 3,45 MPa (fortrinsvis fra 0,35 til 2,07 MPa), og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på fra 1:1 til 10:1 (fortrinsvis fra 2:1 til 6:1).

Rent generelt angår den foreliggende opfindelse en katalysator omfattende en type L-zeolit, et jord-  
 15 alkalimetal som nærmere angivet og et gruppe VIII metal, og opfindelsen angår desuden anvendelse af katalysatoren til reformering af carbonhydrider, især dehydrocyclisering af acycliske carbonhydrider med stor selektivitet, og endvidere dehydroisomerisering af alkylcyclopentaner,  
 20 samt dealkylering af toluen til fremstilling af benzen.

Udtrykket "selektivitet" som det anvendes ved den omhandlede opfindelse er defineret som den procentdel af mol acycliske carbonhydrider, der omdannes til aromater, i forhold til antallet af mol, der omdannes til  
 25 aromater og krakkede produkter, dvs.

$$\text{selektivitet} = \frac{100 \times \text{mol acycliske carbonhydrider omdannet til aromater}}{\text{mol acycliske carbonhydrider omdannet til aromater og krakkede produkter}}$$

Isomerisering af paraffiner og indbyrdes omdan-  
 30 nelse af paraffiner og alkylcyclopentaner med samme antal carbonatomer pr. molekyle tages ikke i betragtning ved bestemmelse af selektiviteten.

Udtrykket "selektivitet for n-hexan" som det anvendes ved den omhandlede opfindelse er defineret som  
 35 den procentdel af mol n-hexan, der omdannes til aromater i forhold til antallet af mol, der omdannes til aromater og krakkede produkter.

Selektiviteten for omdannelse af acycliske carbonhydrider til aromater er et mål for processens

effektivitet til omdannelse af acycliske carbonhydrider til de ønskede og værdifulde produkter, dvs. aromater og hydrogen, i modsætning til de mindre ønskede produkter fra hydrokrakning.

5 Yderst selektive katalysatorer frembringer mere hydrogen end mindre selektive katalysatorer, da der dannes hydrogen, når acycliske carbonhydrider omdannes til aromater, og hydrogen forbruges, når acycliske carbonhydrider omdannes til krakkede produkter.

10 En forøgelse af processens selektivitet forøger den dannede mængde hydrogen (mere aromatisering) og nedsætter den forbrugte hydrogen (mindre krakning).

En anden fordel ved at anvende yderst selektive katalysatorer er, at det hydrogen, der fremstilles, med yderst selektive katalysatorer, er renere end det, der fremstilles med mindre selektive katalysatorer. Denne større renhed fremkommer på grund af, at der produceres mere hydrogen, mens der produceres mindre af lavtkogende carbonhydrider (krakkede produkter). Det ved reformering producerede hydrogens renhed er kritisk, såfremt hydrogenet, hvilket i almindelighed er tilfældet i et integreret raffinaderi, anvendes ved processer såsom hydrobehandling og hydrokrakning, der kræver i det mindste visse minimale partialtryk af hydrogen. Såfremt renheden bliver for lille, kan hydrogenet ikke længere anvendes til dette formål og må anvendes på en mindre værdifuld måde, f.eks. som brændselsgas.

Angående de acycliske carbonhydrider, der kan dehydrocycliseres ved anvendelsen ifølge opfindelsen, er de for det meste paraffiner, men kan i almindelighed være ethvert acyclisk carbonhydrid, der er i stand til at undergå ringslutning til dannelse af et aromatisk carbonhydrid. Det vil sige, at den omhandlede opfindelse også tager sigte på at dehydrocyclisere ethvert acyclisk carbonhydrid, der er i stand til at undergå ringslutning til fremstilling af et aromatisk carbonhydrid, og som er i stand til at blive fordampet ved de her anvendte dehydrocycliseringstemperaturer.

Nærmere betegnet omfatter egnede acycliske carbonhydrider acycliske carbonhydrider, der indeholder 6 eller flere carbonatomer pr. molekyle såsom  $C_6-C_{20}$ -paraffiner og  $C_6-C_{20}$ -olefiner. Specifikke eksempler på egne-

5 de acycliske carbonhydrider er: (1) paraffiner såsom n-hexan, 2-methylpentan, 3-methylpentan, n-heptan, 2-methylhexan, 3-methylhexan, 3-ethylpentan, 2,5-dimethylhexan, n-octan, 2-methylheptan, 3-methylheptan, 4-methylheptan, 3-ethylhexan, n-nonan, 2-methyloctan,

10 3-methyloctan, n-decan og lignende forbindelser samt (2) olefiner såsom 1-hexen, 2-methyl-1-penten, 1-hepten, 1-octen, 1-nonen og lignende forbindelser.

Ved en foretrukken udførelsesform er det acycliske carbonhydrid et paraffinisk carbonhydrid med

15 6 til 10 carbonatomer pr. molekyle. Det bemærkes, at de ovenfor specielt nævnte acycliske carbonhydrider kan føres til den omhandlede anvendelse individuelt, i blanding med en eller flere af de andre acycliske carbonhydrider eller i blanding med andre carbonhydrider såsom naphthener, aromater og lignende. Således er

20 blandede carbonhydridfraktioner, der indeholder betydelige mængder acycliske carbonhydrider, og som er almindeligt tilgængelige i et typisk raffinaderi, egnede tilførselsmaterialer for den omhandlede katalysator,

25 f.eks. stærkt paraffiniske "straight-run" naphthaer, paraffiniske raffinater fra aromatisk ekstraktion eller adsorption,  $C_6-C_9$ -paraffinrige strøomme og lignende raffinaderistrøomme. En særlig foretrukken udførelsesform gælder anvendelse af et udgangsmateriale, der er en

30 paraffinrig naphthafraktion, der koger i området fra 60 til  $177^{\circ}\text{C}$ . I almindelighed opnås de bedste resultater med et udgangsmateriale bestående af en blanding af  $C_6-C_{10}$ -paraffiner, især  $C_6-C_8$ -paraffiner.

Udgangsmaterialet er fortrinsvis i det væsent-

35 lige fri for svovl, nitrogen, metaller og andre kendte gifte for reformeringskatalysatorer. Denne katalysator er særligt følsom overfor svovl. Udgangsmaterialet kan gøres i det væsentlige fri for svovl, nitrogen, metaller

og andre kendte gifte ved konventionelle hydrorensningssmetoder og ved anvendelse af sorbenser, der fjerner svovlforbindelser.

I tilfælde af et udgangsmateriale, der ikke allerede har ringe svovlindhold, kan acceptable niveauer opnås ved at hydrorense udgangsmaterialet i en forbehandlingszone, hvor naphthaen bringes i kontakt med en hydrorensningsskatalysator, der er modstandsdygtig overfor svovlforgiftning. En egnet katalysator til denne hydroafsvovlningsproces er f.eks. en katalysator med en aluminiumoxidholdig bærer og en mindre andel molybdenoxid, cobaltoxid og/eller nikkeloxid. Hydroafsvovlningen udføres i almindelighed ved 315 til 455°C ved et manometertryk på fra 1,38 til 13,8 MPa, og en LHSV på 1 til 5. Svovlet og nitrogenet, der er indeholdt i naphthaen, omdannes til henholdsvis hydrogensulfid og ammoniak, der kan fjernes inden reformering ved passende konventionelle processer.

Ifølge et aspekt ved den omhandlede opfindelse bringes det acycliske carbonhydrid i kontakt med katalysatoren i en dehydrocycliseringszone, der holdes under dehydrocycliseringsbetingelser. Denne bringelse i kontakt kan udføres ved at anvende katalysatoren i et system med fast lag, bevæget lag, et fluidiseret system eller i portionsvis drift. I betragtning af faren for slidtab af den værdifulde katalysator og velkendte driftsfordele, foretrækkes det imidlertid at anvende enten et system med fast lag eller et system med et bevæget lag med høj densitet. Det tages også i betragtning, at kontakttrinnet kan udføres i nærværelse af en fysisk blanding, som omfatter partikler af en konventionel dobbeltfunktionskatalysator af kendt art. I et system med fast lag foropvarmes det acycliske carbonhydridholdige udgangsmateriale ved hjælp af enhver egnet opvarmningsmetode til den ønskede reaktionstemperatur og føres derefter ind i dehydrocycliseringszonen, der indeholder et fast lag af katalysatoren. Det bemærkes, at dehydrocycliseringszonen naturligvis kan være en eller

flere separate reaktorer med egnede midler derimellem, der sikrer at den ønskede omdannelsestemperatur opretholdes ved indgangen til hver reaktor. Det er også vigtigt at bemærke, at reaktanterne kan bringes i kontakt med katalysatorlaget på enten opadgående, nedadgående eller radial strømningsmåde. Derudover kan reaktanterne være i væskefase, blandet væske-dampfase eller dampfase, når de bringes i kontakt med katalysatoren, idet de bedste resultater opnås i dampfasen. Dehydrocycliseringsystemet omfatter da fortrinsvis en dehydrocycliseringszone, der indeholder et eller flere faste lag eller bevægede lag med høj densitet af katalysatoren. I et system med flere lag er det naturligvis indenfor den omhandlede opfindelses rammer at anvende den omhandlede katalysator i færre end alle lagene, idet en konventionel dobbeltfunktionskatalysator anvendes i resten af lagene. Dehydrocycliseringszonen kan være en eller flere separate reaktorer med passende opvarmningsmidler derimellem til at kompensere for det varmetab, der finder sted i hvert katalysatorlag på grund af dehydrocycliseringsreaktionens endoterme natur.

Skønt hydrogen er det foretrukne fortyndingsmiddel til brug ved den beskrevne dehydrocycliseringsmetode, kan der i nogle tilfælde med fordel anvendes andre indenfor teknikken kendte fortyndingsmidler enten alene eller i blanding med hydrogen, såsom  $C_1$ - $C_5$ -paraffiner såsom metan, ethan, propan, butan og pentan og lignende fortyndingsmidler samt blandinger deraf. Hydrogen foretrækkes på grund af, at det tjener den dobbelte funktion ikke blot at sænke partialtrykket af det acycliske carbonhydrid, men også at undertrykke dannelsen af hydrogenfattige carbonholdige aflejringer (normalt benævnt koks) på katalysatorkompositten. I almindelighed anvendes hydrogen i mængder, der er tilstrækkelige til at sikre et molforhold mellem hydrogen og carbonhydrid på fra 1:1 til 10:1, idet de bedste resultater opnås i området fra 2:1 til 6:1. Det hydrogen, der tilføres dehydrocycliseringszonen vil typisk være i

en hydrogenrig gasstrøm, der recirkuleres fra afgangsstrømmen fra denne zone efter et passende gas/væske-separeringstrin.

De carbonhydriddehydrocycliseringsbetingelser, 5 der anvendes ved udførelse af den foreliggende anvendelse, inkluderer et reaktortryk, der er valgt i området fra 0 til 3,45 MPa overtryk, idet det foretrukne tryk er 0,35 til 2,07 MPa overtryk. Temperaturen ved dehydrocycliseringen er fortrinsvis fra 430 til 550°C. Som det 10 er velkendt for fagmanden, udføres det første valg af temperaturen indenfor dette brede område primært som funktion af det ønskede omdannelsesniveau for det acycliske carbonhydrid under hensyntagen til egenskaberne af udgangsmaterialet og katalysatoren. I almindelighed 15 forøges temperaturen derefter langsomt under kørslen for at kompensere for den uundgåelige deaktivering, der finder sted, således at der opnås en relativt konstant værdi for omdannelsen.

Den specifikke volumetriske væsketilførsels- 20 hastighed (LHSV), der anvendes ved den foreliggende dehydrocycliseringsmetode, vælges i området fra 0,1 til 10 time<sup>-1</sup>, idet en værdi i området fra 0,3 til 5 time<sup>-1</sup> foretrækkes.

Reformering resulterer i almindelighed i dannelse 25 af hydrogen. Således behøver der ikke nødvendigvis at tilsættes exogent hydrogen til reformeringssystemet bortset fra til forreduktion af katalysatoren, og når fødestrømmen først indføres. Når reformeringen først er igang, recirkuleres en del af det frembragte 30 hydrogen i almindelighed henover katalysatoren. Tilstedeværelsen af hydrogen tjener til at reducere dannelsen af koks, der har tendens til at forgifte katalysatoren. Hydrogen tilføres fortrinsvis reformeringsreaktoren i en mængde, der varierer fra 1 til 10 35 mol hydrogen pr. mol fødemateriale. Hydrogenet kan være i blanding med lette gasformige carbonhydrider.

Såfremt katalysatoren efter en vis driftsperiode er blevet deaktiveret ved tilstedeværelsen af carbon-

holdige aflejringer, kan disse aflejringer fjernes fra katalysatoren ved at føre en oxygenholdig gas såsom fortyndet luft til kontakt med katalysatoren ved forhøjet temperatur for at bortbrænde de carbonholdige aflejringer frakatalysatoren. Regenereringen kan enten udføres på den semiregenerative måde, ved hvilken reformeringsprocessen afbrydes efter et kortere eller længere tidsrum, og katalysatorregenereringen udføres, eller på den løbende regenerative måde, ved hvilken en del af katalysatoren regenereres, mens reformeringsprocessen fortsættes over resten af katalysatoren. Der kendes to typer løbende regenerering indenfor teknikken, dvs. cyklisk og kontinuerlig reformering. Ved cyklisk reformering regenereres katalysatoren i en af en række reaktorer, mens reformeringen fortsættes i resten af anlægget. Ved kontinuerlig reformering fjernes en del af den deaktiverede katalysator fra anlægget og regenereres i et separat regenereringssystem, mens reformeringen fortsættes i anlægget, og den regenererede katalysator føres tilbage til anlægget. Den måde, hvorpå katalysatoren regenereres, vil afhænge af om der er tale om drift med et fast lag, bevæget lag eller fluidiseret lag. Regenereringsmetoder og -betingelser er velkendte indenfor teknikken.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er en type L-zeolit, der er tilført et gruppe VIII metal og et jordalkalimetal.

Type L-zeolitter er syntetiske zeolitter. En teoretisk formel er  $M_{9/n} [(AlO_2)_9 (SiO_2)_{27}]$ , hvori M er en kation med valensen n.

Den virkelige formel kan variere uden at den krystallinske struktur ændres, f.eks. kan molforholdet mellem silicium og aluminium (Si/Al) variere fra 1,0 til 3,5.

Skønt der findes et antal kationer, der kan være til stede i L-zeolitten, foretrækkes det i én udførelsesform at syntetisere kaliumformen af zeolitten, dvs. den form, hvori de tilstedeværende udskiftelige kationer i det væsentlige alle er kaliumioner. De reaktanter,

der følgelig anvendes, er let tilgængelige og i almindelighed vandopløselige. De i zeolitten tilstedeværende udskiftelige kationer kan derefter bekvemt erstattes med andre udskiftelige kationer, som det vil fremgå

5 nedenfor, og derved give isomorfe former for zeolit L.

Ved en fremgangsmåde til fremstilling af zeolit L fremstilles kaliumformen af zeolit L ved passende opvarmning af en vandig metalaluminiumsilikatblanding, hvis sammensætning udtrykt ved molforholdene mellem

10 oxiderne falder indenfor området:

$$\begin{aligned} K_2O/(K_2O+Na_2O) & \dots \text{ fra ca. } 0,33 \text{ til ca. } 1 \\ (K_2O+Na_2O)/SiO_2 & \dots \text{ fra ca. } 0,35 \text{ til ca. } 0,5 \\ SiO_2/Al_2O_3 & \dots \text{ fra ca. } 10 \text{ til ca. } 28 \\ H_2O/(K_2O+Na_2O) & \dots \text{ fra ca. } 15 \text{ til ca. } 41 \end{aligned}$$

15 Det ønskede produkt udkrystalliseres herved relativt fri for zeolitter med forskellig krystalstruktur.

Kaliumformen for zeolit L kan også fremstilles ved en anden fremgangsmåde sammen med andre zeolitforbindelser ved at anvende en reaktionsblanding, hvis

20 sammensætning, udtrykt ved molforholdene mellem oxider, ligger indenfor det følgende område:

$$\begin{aligned} K_2O/(K_2O+Na_2O) & \dots \text{ fra ca. } 0,26 \text{ til ca. } 1 \\ (K_2O+Na_2O)/SiO_2 & \dots \text{ fra ca. } 0,34 \text{ til ca. } 0,5 \\ SiO_2/Al_2O_3 & \dots \text{ fra ca. } 15 \text{ til ca. } 28 \\ H_2O/(K_2O+Na_2O) & \dots \text{ fra ca. } 15 \text{ til ca. } 51 \end{aligned}$$

25

Det bemærkes, at tilstedeværelsen af natrium i reaktionsblandingen ikke er kritisk for den foreliggende opfindelse.

Når zeolitten fremstilles ud fra reaktionsblandinger, der indeholder natrium, inkluderes natriumioner i almindelighed i produktet som en del af de udskiftelige kationer sammen med kaliumionerne. Det produkt, der opnås fra de ovennævnte molforholdsområder, har en sammensætning, der udtrykt som mol oxider

35 svarer til formlen:

$$0,9-1,3[(1-x)K_2O, xNa_2O]:Al_2O_3:5,2-6,9 SiO_2:yH_2O$$

hvor  $x$  kan have en vilkårlig værdi fra 0 til

0,75, og  $y$  kan have en vilkårlig værdi fra 0 til 9.

Ved fremstilling af zeolit L er repræsentative reaktanter aktiveret aluminiumoxid,  $\gamma$ -aluminiumoxid, aluminiumoxidtrihydrat og natriumaluminat som kilde for aluminiumoxid. Siliciumdioxid kan opnås fra natrium- eller kaliumsilikat, silicageler, kiselsyre, vandige kolloide siliciumdioxidsoler og reaktive amorfe faste siliciumdioxid. Fremstillingen af typiske siliciumdioxidsoler, der er egnede til brug til den foreliggende fremgangsmåde, er beskrevet i US-patentskrift nr. 2.574.902 og US-patentskrift nr. 2.597.872. Typiske for gruppen af reaktive amorfe faste siliciumdioxid, der fortrinsvis har en største partikelstørrelse på mindre end 1  $\mu\text{m}$ , er sådanne materialer som siliciumdioxidrøg og kemisk udfældede og udfældede siliciumdioxidsoler. Kalium- og natriumhydroxid kan tilføre metalkationen og hjælpe med til at regulere pH.

Ved fremstilling af zeolit L består den sædvanlige fremgangsmåde i, at kalium- eller natriumaluminat og alkali, f.eks. kalium- eller natriumhydroxid, opløses i vand. Denne opløsning blandes med en vandig opløsning af natriumsilikat eller fortrinsvis med en vand-silikatblanding, der i det mindste delvis stammer fra en vandig kolloid siliciumdioxidsol. Den resulterende reaktionsblanding anbringes i en beholder, der f.eks. er fremstillet af metal eller glas. Beholderen bør være lukket for at undgå tab af vand. Reaktionsblandingen omrøres derefter for at sikre homogenitet.

Zeolitten kan fremstilles tilfredsstillende ved temperaturer på fra 90 til 200°C, idet trykket er atmosfæretryk eller mindst et tryk, der svarer til damptrykket af vand i ligevægt med blandingen af reaktanter ved den højere temperatur. Der kan anvendes ethvert egnet opvarmningsapparat, f.eks. en ovn, et sandbad, et oliebad eller en med kappe forsynet autoklav. Opvarmningen fortsættes, indtil det ønskede krystallinske zeolitprodukt er dannet. Zeolitkrystallerne filtreres derefter fra og vaskes for at adskille dem fra reaktantmodervæsken. Zeolitkrystallerne bør vaskes med fortrinsvis destilleret

vand, indtil det afgående vaskevand, i ligevægt med produktet, har en pH på mellem 9 og 12. Mens zeolitkrystallerne vaskes, kan den udskiftelige kation i zeolitten delvis blive fjernet, og det antages, at den erstattes med hydrogenkationer. Såfremt vaskningen afbrydes, når det bortløbne vaskevand har en pH på mellem 10 og 11, vil  $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$  molforholdet for det krystallinske produkt være ca. 1,0. Derefter kan zeolitkrystallerne tørres, bekvemt i en ventileret ovn.

10           Zeolit L er blevet beskrevet i "Zeolite Molecular Sieves" af Donald W. Breck, John Wiley & Sons, 1974, som havende et gitter bestående af 18 tetraederenhedsbure af cancrinit-typen, der er forbundet med dobbelte 6-ringe i søjler og tværbundet med enkelt-  
15 oxygenbroer til dannelselse af plane 12-ledede ringe. Disse 12-ledede ringe frembringer brede kanaler parallelt med c-aksen uden stablingsfejl. Til forskel fra erionit og cancrinit er cancrinitburene anbragt symmetrisk henover de dobbelte 6-ringsenheder. Der  
20 findes fire typer kationspositioner: A) i dobbelt-6-ringene, B) i cancrinittypeburene, C) mellem cancrinittypeburene og D) på kanalvæggen. Kationerne i positionen D synes at være de eneste udskiftelige kationer ved stuetemperatur. Under dehydratisering flytter kationer i  
25 position D sig sandsynligvis fra kanalvæggene til en femte position, position E, der findes mellem A-positionerne. Carbonhydridsorptionsporerne har en diameter på ca. 7 til 8 Å.

En mere fuldstændig beskrivelse af disse zeolitter er angivet i f.eks. US-patentskrift nr. 3.216.789, der mere detaljeret giver en konventionel beskrivelse af disse zeolitter.

Forskellige faktorer har indvirkning på en zeolits røntgendiffraktionsmønster. Sådanne faktorer  
35 inkluderer temperatur, tryk, krystalstørrelse, urenheder og typen af tilstedeværende kationer. F.eks. bliver røntgendiffraktionsmønsteret bredere og mindre nøjag-

tigt, når type L zeolittens krystalstørrelse bliver mindre. Udtrykket "zeolit L" inkluderer således enhver zeolit, der består af cancrinitbure med et røntgen-diffraktionsmønster, der i det væsentlige svarer til de  
5 røntgendiffraktionsmønstre, der er anført i US-patentskrift nr. 3.216.789.

Krystalstørrelsen har også en virkning på katalysatorens stabilitet. Af årsager, der endnu ikke er fuldt ud forstået, giver katalysatorer med mindst  
10 80% af type L zeolitkrystallerne større end 1000 Å, længere driftstider end katalysatorer med i det væsentlige alle type L zeolitkrystallerne mellem 200 og 500 Å. De større blandt disse krystalstørrelser af type L zeolit er således det foretrukne bæremateriale.

15 Type L zeolitter syntetiseres konventionelt hovedsagelig i kaliumformen, dvs. at i den tidligere anførte teoretiske formel er de fleste af M-kationerne kalium. M-Kationerne er udskiftelige, således at en given type L zeolit, f.eks. en type L zeolit i kaliumformen, kan anvendes  
20 til at opnå type L zeolitter, der indeholder andre kationer, ved at underkaste type L zeolitten ionbyttningsbehandling i en vandig opløsning af passende salte. Det er imidlertid vanskeligt at udskifte alle de oprindelige kationer, f.eks. kalium, eftersom nogle  
25 udskiftelige kationer i zeolitten findes på positioner, der er vanskeligt tilgængelige for reagenserne.

Andre zeolitter, der ville kunne anvendes ifølge opfindelsen, er "zeolitter af L familien". Udtrykket "zeolit af L familien" er defineret som en vilkårlig  
30 zeolit, der består af cancrinitbure til opnåelse af en porestruktur, hvis porer er begrænset af en 12-sidet ring, hvori zeolitten har dehydrocycliseringsaktivitet, såfremt et gruppe VIII metal indføres i zeolitten. Zeolitter, der er repræsentative for en "zeolit

35 af L familien" inkluderer type L zeolit som beskrevet i US-patentskrift nr. 3.216.789, AG1 som beskrevet i GB-patentskrift nr. 1.393.365, AG4 som beskrevet i GB-patentskrift nr. 1.394.163, AG5 som beskrevet i US-pa-

tentskrift nr. 3.298.780 og K, Ba-G zeolit.

Et væsentligt træk ved den foreliggende opfindelse er tilstedeværelsen af et jordalkalimetal i type L zeolitten. Dette jordalkalimetal skal enten være barium, strontium eller calcium. Jordalkalimetallet er fortrinsvis barium. Jordalkalimetallet kan indføres i zeolitten ved syntese, imprægnering eller ionbytning. Barium foretrækkes fremfor de andre jordalkalimetaller på grund af, at den resulterende katalysator har stor aktivitet, stor selektivitet og stor stabilitet.

Ved en udførelsesform udskiftes i det mindste en del af alkalimetallet med barium ved anvendelse af metoder, der er kendte til ionbytning af zeolitter. Dette involverer, at zeolitten bringes i kontakt med en opløsning, der indeholder et overskud af  $Ba^{++}$ -ioner. Bariumet bør fortrinsvis udgøre fra 0,1 til 35% af zeolittens vægt, mere foretrukket fra 1 til 20 vægt%.

Katalysatoren ifølge opfindelsen indeholder et eller flere gruppe VIII metaller, f.eks. nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, iridium eller platin.

De foretrukne gruppe VIII metaller er iridium, palladium og især platin, da disse er mere selektive med hensyn til dehydrocyclisering og også er mere stabile under dehydrocycliseringsreaktionsbetingelserne end andre gruppe VIII metaller.

Den foretrukne procentdel platin i katalysatoren ligger mellem 0,1 og 5%, mere foretrukket fra 0,1 til 1,5%.

Gruppe VIII metaller indføres i L-zeolitten ved syntese, imprægnering eller udbytning i en vandig opløsning af et passende salt. Når det ønskes at indføre to gruppe VIII metaller i zeolitten, kan dette udføres samtidigt eller i rækkefølge.

F.eks. kan platin indføres ved at imprægnere zeolitten med en vandig opløsning af tetraminplatin-

(II)-nitrat, tetraaminplatin-(II)-hydroxid, dinitrodiaminoplatin- eller tetraaminplatin-(II)-chlorid. Ved en ionbytterproces kan platin indføres ved at anvende kationiske platinkomplekser såsom tetraaminplatin-(II)-  
5 nitrat.

Et uorganisk oxid kan anvendes som bærer til at binde type L zeolitten, der indeholder gruppe VIII metallet og jordalkalimetallet, og give katalysatoren yderligere styrke. Bæreren kan være et naturligt  
10 eller syntetisk uorganisk oxid eller kombination af uorganiske oxider. Foretrukne indhold af uorganisk oxid ligger fra 5 til 25 vægt% af katalysatoren. Typiske uorganiske oxidbærere, der kan anvendes, inkluderer aluminosilikater (såsom lerarter), aluminiumoxider  
15 og siliciumdioxider, hvori sure positioner fortrinsvis er udbyttet med kationer, der ikke tilfører stærk aciditet.

Et foretrukket uorganisk oxidbæremateriale er "Ludox", der er en kolloid suspension af siliciumdioxid  
20 i vand, stabiliseret med en lille mængde alkali.

Når et uorganisk oxid anvendes som bæremateriale er der to foretrukne fremgangsmåder, hvorved katalysatoren kan fremstilles, skønt andre udførelsesformer også kan anvendes.

25 Ved den første foretrukne udførelsesform fremstilles type L zeolitten, derefter ionbyttes type L zeolitten med en bariumopløsning, separeres fra bariumopløsningen, tørres og calcineres, imprægneres med platin, calcineres og blandes derefter med det  
30 uorganiske oxid og ekstruderes gennem en dyse til dannelsen af cylindriske pellets. Fordelagtige metoder til at separere type L zeolitten fra barium- og platinopløsningerne er med en portionscentrifuge eller et pressefilter. Denne udførelsesform har den fordel, at  
35 al barium og platin optages i type L zeolitten, og at intet optages i det uorganiske oxid. Den har den ulempe, at type L zeolitten har en lille størrelse og er vanskelig at separere fra bariumopløsningen og

platinopløsningen.

Ved den anden foretrukne udførelsesform blandes type L zeolitten med det uorganiske oxid og ekstruderes gennem dysen til dannelsen af cylindriske pellets, og derefter ionbyttes disse pellets med en bariumopløsning, separeres fra bariumopløsningen, imprægneres med platin, separeres fra platinopløsningen og calcineres. Denne udførelsesform har den fordel, at pelletene er lette at separere fra barium- og platinopløsningerne, men den har den ulempe, at barium og platin også kan afsættes på det uorganiske oxidbæremateriale og kan katalysere uønskede reaktioner. Valget af den udførelsesform, der anvendes, afhænger således af en afvejning mellem katalysatorselektiviteten og den lethed, hvormed katalysatoren separeres fra barium- og platinopløsningerne.

Ved en tredje mulig udførelsesform ionbyttes type L zeolitten med en bariumopløsning, tørres og calcineres, blandes med det uorganiske oxid og ekstruderes gennem dysen til dannelse af cylindriske pellets, derefter imprægneres disse pellets med platin, separeres fra platinopløsningen og calcineres.

Ved ekstruderingen af type L zeolit kan der tilsættes forskellige ekstruderingshjælpemidler og poredannelsesmidler. Eksempler på egnede ekstruderingshjælpemidler er ethylenglycol og stearinsyre. Eksempler på egnede poredannelsesmidler er træmel, cellulose og polyethylenfibre.

Efter at det ønskede gruppe VIII metal eller metaller er blevet indført, behandles katalysatoren i luft eller fortyndet  $O_2$  ved 260 til  $500^{\circ}C$  og reduceres derefter i hydrogen ved temperaturer på fra 200 til  $700^{\circ}C$ , fortrinsvis 480 til  $620^{\circ}C$ , og mere foretrukket 530 til  $620^{\circ}C$ .

På dette trin er katalysatoren klar til brug i dehydrocycliseringsprocessen. I nogle tilfælde, f.eks. når metallet eller metallerne er blevet indført ved en ionbytterproces, er det imidlertid at foretrække

at fjerne enhver resterende aciditet i zeolitten ved at behandle katalysatoren med en vandig opløsning af et salt eller hydroxid af et passende alkali- eller jordalkalimetal for at neutralisere eventuelle hydrogenioner, der er dannet under reduktionen af metalionerne med hydrogen.

For at opnå optimal selektivitet bør temperaturen reguleres således, at reaktionshastigheden er betydelig, men omdannelsen er mindre end 98%, da for høj temperatur og for vidtgående reaktion kan have en skadelig virkning på selektiviteten. Trykket bør også reguleres indenfor et passende område. Et for højt tryk vil medføre en termodynamisk (ligevægtsmæssig) begrænsning for den ønskede reaktion især for hexanaromatisering, og et for lavt tryk kan resultere i tilkoksning og deaktivering.

Skønt den primære fordel ved opfindelsen er en forbedring i selektiviteten for omdannelse af acykliske carbonhydrider (især  $C_6$ - $C_8$ -paraffiner) til aromater, har det også overraskende vist sig, at selektiviteten for omdannelse af methylcyclopentan til benzen er fremragende. Denne omsætning, der på konventionelle reformeringskatalysatorer på basis af chloreret aluminiumoxid, involverer et syrekatalyseret isomeriseringsstrin, sker på katalysatoren ifølge opfindelsen med en selektivitet, der er ligeså god som eller bedre end på de chlorerede aluminiumoxidbaserede katalysatorer, der er kendte. Den foreliggende opfindelse kan således også anvendes til at katalysere omdannelsen af udgangsmaterialer med stort indhold af alkylnaphthener med 5-leddet ring til aromater.

Dehydroisomeriseringen af alkylcyclopentaner udføres fortrinsvis ved en temperatur på fra 426 til 538°C, mere foretrukket fra 437 til 510°C, en LHSV på fra 0,1 til 20, mere foretrukket fra 0,3 til 10, et tryk på fra 0 til 3,45 MPa overtryk, mere foretrukket fra 1 atmosfære til 2,07 MPa overtryk og et  $H_2/HC$ -forhold

på fra 0 til 20:1, mere foretrukket fra 1:1 til 10:1.

Det har også overraskende vist sig, at selektiviteten for omdannelse af toluen til benzen også er fremragende. Dealkyleringen af toluen udføres fortrinsvis ved en temperatur på fra 426 til 649°C, mere foretrukket fra 454 til 593°C, en LHSV på fra 0,1 til 20, mere foretrukket fra 0,3 til 10, et tryk på fra 0 til 20,7 MPa overtryk, mere foretrukket fra 1,38 til 13,8 MPa overtryk, og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på fra 0 til 20:1, mere foretrukket fra 1:1 til 10:1.

En anden fordel ved opfindelsen er, at katalysatoren ifølge opfindelsen er mere stabil end kendte zeolitkatalysatorer. Katalysatorens stabilitet eller modstandsdugtlighed overfor deaktivering bestemmer dens anvendelige levetid. Længere levetider resulterer i mindre stilstandstid og færre omkostninger til regenerering eller erstatning af katalysatorladningen.

Opfindelsen beskrives nærmere i de følgende eksempler, der angiver særligt fordelagtige fremgangsmåder og kompositioner.

#### Eksempel 1

En Arabian Light såkaldt "straight run" naphtha, der var hydrorenset for at fjerne svovl, oxygen og nitrogen reformedes ved 0,69 MPa overtryk, en LHSV på 2 og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på 6 med tre forskellige katalysatorer. Fødestrømmen indeholdt 80,2 rumfangsprocent paraffiner, 16,7 rumfangsprocent naphthener og 3,1 rumfangsprocent aromater, og den indeholdt 21,8 rumfangsprocent C<sub>5</sub>, 52,9 rumfangsprocent C<sub>6</sub>, 21,3 rumfangsprocent C<sub>7</sub> og 3,2 rumfangsprocent C<sub>8</sub>.

Ved det første forsøg reformedes naphthaen ved 499°C under anvendelse af en kommerciel sulfideret platin-rhenium-aluminiumoxidkatalysator fremstillet som beskrevet i US-patentskrift nr. 3.415.737.

Ved det andet forsøg reformedes naphthaen ved 493°C under anvendelse af en platin-kalium-type L zeolitkatalysator fremstillet ved: (1) imprægnering af en kalium-type L zeolit med krystalstørrelser fra ca.

1000 til 4000 Å indeholdende 0,8% platin imprægneret som tetraminplatin-(II)-nitrat; (2) tørring af katalysatoren; (3) calcinering af katalysatoren ved 260°C og (4) reduktion af katalysatoren i hydrogen ved 480°C til 500°C i 1 time.

Ved det tredje forsøg udført ifølge den foreliggende opfindelse reformeredes naphthaen ved 493°C under anvendelse af en platin-barium-type L zeolitkatalysator fremstillet ved: (1) ionbytning af en kalium-type L zeolit med krystalstørrelser på fra 1000 til 4000 Å med et tilstrækkeligt rumfang af 0,17 molær bariumnitratopløsning til at opnå et overskud af barium i forhold til zeolittens ionbytterkapacitet; (2) tørring af den resulterende bariumudbyttede type L zeolitkatalysator; (3) calcinering af katalysatoren ved 590°C; (4) imprægnering af katalysatoren med 0,8% platin under anvendelse af tetraminplatin-(II)-nitrat; (5) tørring af katalysatoren; (6) calcinering af katalysatoren ved 260°C og (7) reduktion af katalysatoren i hydrogen ved 480 til 500°C i 1 time.

Resultaterne af disse tre forsøg er anført i tabel I.

Tabel I

|    |                                 | 499 <sup>o</sup><br>Pt/Re/<br>aluminiumoxid | 493 <sup>o</sup><br>Pt/K/L | 493 <sup>o</sup><br>Pt/Ba/L |
|----|---------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|    | <u>Fødestrøm</u>                |                                             |                            |                             |
| 5  | C <sub>1</sub> vægt% fødestrøm  | 2,8                                         | 5,5                        | 3,6                         |
|    | C <sub>2</sub>                  | 6,6                                         | 2,5                        | 1,3                         |
|    | C <sub>3</sub>                  | 9,3                                         | 3,2                        | 1,5                         |
|    | iC <sub>4</sub>                 | 0,1                                         | 5,8                        | 0,9                         |
|    | NC <sub>4</sub>                 | 0,5                                         | 6,8                        | 3,8                         |
| 10 | iC <sub>5</sub>                 | 5,1                                         | 13,6                       | 6,7                         |
|    | NC <sub>5</sub>                 | 11,3                                        | 9,8                        | 12,6                        |
|    | C <sub>6</sub> + P+N            | 81,3                                        | 13,4                       | 7,8                         |
|    | Benzen                          | 1,5                                         | 15,1                       | 40,6                        |
|    | C <sub>7</sub> + aromater       | 0,8                                         | 15,8                       | 12,7                        |
| 15 | C <sub>5</sub> + LV % udbytte   | 63                                          | 69,9                       | 74,4                        |
|    | Hydrogen, SCF/B                 | 470                                         | 1660                       | 2050                        |
|    | Selektivitet, mol%              | 20                                          | 72                         | 87                          |
|    | C <sub>6</sub> + P --> aromater |                                             |                            |                             |

- Denne forsøgsrække viser, at anvendelsen af
- 20 en platin-barium-type L zeolitkatalysator ved reformering giver en selektivitet for omdannelse af hexaner til benzen, der er tydeligt bedre end selektiviteten ved den kendte teknik. Det bemærkes, at der sammen med denne bedre selektivitet opnås en forøget produktion af
- 25 hydrogengas, der kan anvendes i andre processer. Det bemærkes også, at hydrogenrenheden er større ved Pt/Ba/L-forsøget, eftersom der produceres mere hydrogen og mindre C<sub>1</sub> plus C<sub>2</sub>.

### 30 Eksempel 2

- Der udførtes en anden forsøgsrække under anvendelse af hydrorenset n-hexan som fødestrøm. Alle forsøgene i denne række udførtes ved 490<sup>o</sup>C, 0,69 MPa overtryk, en LHSV på 3 og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på 3.
- 35 I det første forsøg anvendtes en platin-kalium-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren, der er anført ved det andet forsøg i eksempel 1.

Ved det andet forsøg anvendtes en platin-barium-

type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren, der er angivet i det tredje forsøg i eksempel 1, bortset fra at bariumnitratopløsningen var 0,3 molær i stedet for 0,17 molær. Resultaterne af disse forsøg er angivet 5 nedenfor i tabel II.

|    |         | Tabel II        |          |                          |          |
|----|---------|-----------------|----------|--------------------------|----------|
|    |         | Omdannelsesgrad |          | Selektivitet for n-hexan |          |
|    |         | 5 timer         | 20 timer | 5 timer                  | 20 timer |
|    | Pt/K/L  | 70              | 59       | 76                       | 79       |
| 10 | Pt/Ba/L | 85              | 85       | 89                       | 92       |

Ved drift forårsager indføringen af barium i type L zeolitten således en dramatisk forbedring i selektiviteten for n-hexan. Bemærk at stabiliteten af platin-barium-type L zeolitten er fremragende. Efter 15 20 timer var der intet fald i omdannelsesgrad ved anvendelse af platin-barium-type L zeolitten.

### Eksempel 3

I en tredje række forsøg anvendtes forskellige 20 kationudskiftninger. Alle forsøgene i denne række udførtes ved 490°C, 0,69 MPa overtryk og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på 6. Fødestrømmen var hydrorenset, indeholdt 80,9 rumfangsprocent paraffiner, 16,8 rumfangsprocent naphthener, 1,7 rumfangsprocent aromater, 0,4 rumfangsprocent olefiner, og den indeholdt 2,6 rumfangsprocent C<sub>5</sub>-, 47,6 rumfangsprocent C<sub>6</sub>-, 25 43,4 rumfangsprocent C<sub>7</sub>- og 6,3 rumfangsprocent C<sub>8</sub>-carbonhydrider.

Ved det første forsøg anvendtes en platin-barium-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren, 30 der er anført i det andet forsøg i eksempel 2. Den afprøvedes med en LHSV på 2,0.

I det andet forsøg anvendtes en platin-calcium-type L zeolit, der var fremstillet efter den samme procedure, bortset fra at der anvendtes en 0,3 molær cal- 35 ciumnitratopløsning. Den afprøvedes ved en LHSV på 2,0.

I det tredje forsøg anvendtes en platin-strontium-type L zeolit, der var fremstillet efter den samme

procedure, bortset fra at der anvendtes en 0,3 molær strontiumnitratoopløsning ved udbytningen. Den afprøvedes ved en LHSV på 2,0.

I det fjerde forsøg anvendtes en platin-cæsium-  
5 type L zeolit, der var fremstillet efter den samme procedure, bortset fra at der ved udbytningen anvendtes en 0,3 molær cæsiumnitratoopløsning. Den afprøvedes ved en LHSV på 2,0.

I det femte forsøg anvendtes en platin-barium-  
10 type L zeolit, der var fremstillet efter den samme procedure som i det første forsøg. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0.

I det sjette forsøg anvendtes en platin-kalium-  
type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren,  
15 der er angivet i det andet forsøg i eksempel 1. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0.

I det syvende forsøg anvendtes en platin-rubidium-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren i det første forsøg, bortset fra at der anvendtes en  
20 0,3 molær rubidiumnitratoopløsning ved udbytningen. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0.

I det ottende forsøg anvendtes en platin-lanthan-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren i det første forsøg, bortset fra at der ved udbytningen  
25 anvendtes en 0,3 molær lanthannitratoopløsning. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0.

I det niende forsøg anvendtes en platin-magnesium-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren i det første forsøg, bortset fra at der ved ud-  
30 skiftningen anvendtes en 0,3 molær magnesiumnitratoopløsning. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0.

I det tiende forsøg anvendtes en platin-lithium-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren i det første forsøg, bortset fra at der ved udbytningen  
35 anvendtes en 0,3 molær lithiumnitratoopløsning. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0.

I det elvte forsøg anvendtes en platin-natrium-type L zeolit, der var fremstillet efter proceduren i

det første forsøg, bortset fra at der anvendtes en 0,3 molær natriumnitratopløsning ved udskiftningen. Den afprøvedes ved en LHSV på 6,0. Resultaterne fra alle elleve forsøg er angivet i tabel III.

5

Tabel III

|            | Paraffinondan-<br>nelsesgrad |          | Selektivitet<br>mol% |          | Aromater<br>mol% fødestrøm |          |
|------------|------------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------------|----------|
|            | 3 timer                      | 20 timer | 3 timer              | 20 timer | 3 timer                    | 20 timer |
|            | 2,0 LHSV                     |          |                      |          |                            |          |
| Pt/Ba/L    | 87                           | 87       | 83                   | 85       | 75                         | 76       |
| Pt/Ca/L    | 96                           | 93       | 63                   | 70       | 65                         | 70       |
| 10 Pt/Sr/L | 92                           | 83       | 61                   | 69       | 62                         | 63       |
| Pt/Cs/L    | 84                           | 73       | 73                   | 75       | 66                         | 61       |
|            | 6,0 LHSV                     |          |                      |          |                            |          |
| Pt/Ba/L    | 73                           | 63       | 80                   | 83       | 64                         | 59       |
| Pt/K/L     | 75                           | 66       | 71                   | 75       | 60                         | 57       |
| Pt/Rb/L    | 84                           | 74       | 72                   | 77       | 65                         | 63       |
| 15 Pt/La/L | 63                           | 55       | 63                   | 58       | 50                         | 48       |
| Pt/Mg/L    | 23                           | <5       | 23                   | -        | 22                         | 14       |
| Pt/Li/L    | 77                           | 72       | 70                   | 74       | 61                         | 60       |
| Pt/Na/L    | 74                           | 67       | 72                   | 75       | 60                         | 58       |

Ved drift medfører indføringen af barium i type L zeolitter således en dramatisk forbedring i selektiviteten i forhold til type L zeolitter med andre kationer (mere end 25%'s reduktion i mængden af fremstillede krakkede produkter for en L zeolit med enhver anden kation).

20

## Eksempel 4

25 En platin-barium-type L zeolit fremstillet efter proceduren, der er angivet i det andet forsøg i eksempel 2, anvendtes ved to forsøg. I det første forsøg var L-zeolitkrystallitstørrelsen 1000 til 2000 Å ifølge transmissionselektronmikroskopi. I det andet for-  
 30 søg var L-zeolitkrystallitstørrelsen ca. 400 Å. Fødestrømmen ved begge forsøg indeholdt 70,2 rumfangsprocent paraffiner, 24,6 rumfangsprocent naphthener, 5,0 rumfangsprocent aromater og 29,7 rumfangsprocent C<sub>5</sub>, 43,4 rumfangsprocent C<sub>6</sub>, 21,2 rumfangsprocent C<sub>7</sub>, 5,0 rumfangsprocent C<sub>8</sub> og 0,6 rumfangsprocent C<sub>9</sub>. "Research  
 35 octane clear" i fødestrømmen var 71,4. Katalysatoren til

det første forsøg reduceredes i hydrogen i 20 timer ved 566°C. Katalysatoren til det andet forsøg reduceredes i hydrogen i 2 timer ved 1050°F. Forsøgsbetingelserne var 0,69 MPa overtryk, en LHSV på 1,5 og H<sub>2</sub>/HC  
 5 recirkulation på 6,0. Temperaturen reguleredes til at give 50 vægt% aromater i det flydende C<sub>5</sub>+ produkt, hvilket svarer til 89 "research octane clear". Resultaterne af det første forsøg er anført i tabel IV.

10

Tabel IV

| Forsøgstid, timer | Til 50 vægt% aromater<br>temperatur °C | C <sub>5</sub> + udbytte<br>væskevol% |
|-------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 500               | 459                                    | 86,4                                  |
| 1000              | 464                                    | 86,2                                  |
| 2000              | 469                                    | 86,1                                  |
| 15 2500           | 471                                    | 86,2                                  |

Resultaterne af det andet forsøg er anført i tabel V.

20

Tabel V

| Forsøgstid, timer | Til 50 vægt% aromater<br>temperatur °C | C <sub>5</sub> + udbytte<br>væskevol% |
|-------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 100               | 466                                    | 87                                    |
| 200               | 472                                    | 86                                    |
| 25 400            | 478                                    | 85                                    |

Ved drift giver katalysatoren ifølge opfindelsen med stor krystalstørrelse usædvanlig lang forsøgstid, hvorimod katalysatoren med den lille krystalstørrelse  
 30 meget hurtigere deaktiveres.

#### Eksempel 5

Der udførtes en femte forsøgsrække for at vise virkningerne af reduktionstemperaturen. Den anvendte  
 35 fødestrøm var den samme som i eksempel 1. Forsøgsbetingelserne var 490°C, 0,69 MPa overtryk, en LHSV på 2,0, og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på 6,0.

Den katalysator, der anvendtes ved de første to forsøg var en Pt/Ba/K/L fremstillet som ved det tredje forsøg i eksempel 1, bortset fra at bariumudskiftningen udførtes tre gange med en 1 molær bariumnitratopløsning; 5 dette gav kun en lille forøgelse i bariumindholdet.

Katalysatoren i de to sidste forsøg var en Pt/K/L fremstillet som i det andet forsøg i eksempel 1.

De efter tre timers drift opnåede resultater er anført i tabel VI.

10

Tabel VI

|    | Reduktionsbetingelser     | Aromater<br>mol% fødestrøm | Selektivitet<br>mol% |
|----|---------------------------|----------------------------|----------------------|
|    | Pt/Ba/K/L 490°C, 1 time   | 59                         | 78                   |
| 15 | Pt/Ba/K/L 620°C, 20 timer | 60                         | 89                   |
|    | Pt/K/L 490°C, 1 time      | 55                         | 66                   |
|    | Pt/K/L 620°C, 20 timer    | 23                         | 23                   |

Resultaterne viser en stor og overraskende forskel i fremstillingens indvirkning på de to katalysatorer. Selektiviteten af den bariumholdige katalysator forbedredes væsentligt, mens selektiviteten af katalysatoren uden barium nedsattes meget betydeligt. 20

## Eksempel 6

25 En methylcyclopentanfødestrøm, der var blevet hydrorenset for at fjerne svovl, oxygen og nitrogen, dehydroisomeriseredes ved 493°C, 0,69 MPa overtryk, en LHSV på 2 og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på 6 med en dehydroisomeriseringskatalysator. Denne katalysator fremstilledes ved 30 (1) ionbytning af en kalium-barium-type L zeolit med et tilstrækkeligt rumfang af 0,17 molær bariumnitratopløsning til, at den indeholdt et overskud af barium i forhold til zeolittens ionbytterkapacitet; (2) tørring af den resulterende bariumbyttede type L zeolitkatalysator; 35 (3) calcinering af katalysatoren ved 590°C; (4) imprægnering af katalysatoren med 0,8% platin ved brug af tetraminplatin-(II)-nitrat; (5) tørring af katalysatoren; (6) calcinering af katalysatoren ved 260°C og (7) reduktion af katalysatoren i hydrogen ved 480 til 500°C.

Fødestrømmen indeholdt 73 vægt% methylcyclopentan. Destillationsdataene for fødestrømmen var start: 64°C, 5%: 68°C, 10%: 69°C, 30%: 70,6°C, 50%: 71°C, 70%: 72°C, 90%: 74°C, 95%: 78°C og slutpunkt: 106°C.

- 5 Fødestrømmen indeholdt 10 rumfangsprocent paraffiner, 80 rumfangsprocent naphthener og 10 rumfangsprocent aromater. Omdannelsesgraden var 78% efter 3 timer og 32% efter 20 timer. Selektiviteten for dehydroisomerisering var 82 mol% efter 3 timer og 86% efter 20 timer.

10

#### Eksempel 7

- En Arabian såkaldt "straight run" fødestrøm, der var blevet hydrorenset for at fjerne svovl, oxygen og nitrogen, dealkyleredes ved 566°C, 0,69 MPa overtryk, 15 en LHSV på 4 og et H<sub>2</sub>/HC-forhold på 3 med en dealkyleringskatalysator. Denne katalysator fremstilledes ved (1) ionbytning af en kalium-barium-type L zeolit med et tilstrækkeligt rumfang af 0,17 molær bariumopløsning til, at den indeholdt et overskud af barium i forhold til zeolittens 20 ionbytterkapacitet; (2) tørring af den resulterende bariumudbyttede type L zeolitkatalysator; (3) calcinering af katalysatoren ved 590°C; (4) imprægnering af katalysatoren med 0,8% platin ved anvendelse af tetraminplatin-(II)-nitrat; (5) tørring af katalysatoren; 25 (6) calcinering af katalysatoren ved 260°C og (7) reduktion af katalysatoren i hydrogen ved 480°C til 500°C.

- Fødestrømmen indeholdt 1 rumfangsprocent C<sub>4</sub>-, 22 rumfangsprocent C<sub>5</sub>-, 53 rumfangsprocent C<sub>6</sub>-, 21 rumfangsprocent C<sub>7</sub>- og 3 rumfangsprocent C<sub>8</sub>-carbonhydrider, 30 78 rumfangsprocent paraffiner, 19 rumfangsprocent naphthener og 3 rumfangsprocent aromater. Resultaterne fra dette forsøg er angivet i tabellen nedenfor (alle procentdelene er i vægt%). Omdannelsen af C<sub>6</sub>+paraffiner 35 var 96,04 mol%, og selektiviteten for aromatisering var 84,02.

31

Tabel VII

|                           | <u>Fødestrøm</u> | <u>Produkt</u> |
|---------------------------|------------------|----------------|
| Methan                    | 0                | 7,66           |
| Ethan                     | 0                | 5,66           |
| 5 Propan                  | 0                | 6,49           |
| iC <sub>4</sub>           | 0,08             | 1,55           |
| nC <sub>4</sub>           | 0,52             | 6,49           |
| iC <sub>5</sub>           | 5,88             | 3,26           |
| nC <sub>5</sub>           | 12,61            | 2,81           |
| 10 C <sub>5</sub> +       | 80,91            | 70,34          |
| H <sub>2</sub>            | 0                | 2,91           |
| Benzen                    | 1,69             | 51,10          |
| C <sub>7</sub> + aromater | 1,62             | 10,92          |

## P A T E N T K R A V

1. Katalysator omfattende en type L zeolit og mindst et gruppe VIII metal, k e n d e t e g n e t ved, at den desuden omfatter et jordalkalimetal fra gruppen barium, strontium og calcium.
- 5        2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at jordalkalimetallet er barium, og at gruppe VIII metallet er platin.
3. Katalysator ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 0,1 til 35 vægt% barium  
10 og 0,1 til 5 vægt% platin.
4. Katalysator ifølge krav 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 1 til 20 vægt% barium og 0,1 til 1,5 vægt% platin.
5. Katalysator ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at over 50% af type L zeolitkrystallerne  
15 er større end 500 Å.
6. Katalysator ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at over 50% af type L zeolitkrystallerne er større end 1000 Å.
- 20        7. Katalysator ifølge krav 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at mindst 80% af type L zeolitkrystallerne er større end 1000 Å.
8. Anvendelse af katalysatoren ifølge krav 1-7 til reformering af carbonhydrider.
- 25        9. Anvendelse ifølge krav 8 til dehydrocyclisering af acycliske carbonhydrider.
10. Anvendelse ifølge krav 8 til dehydroisomerisering af alkylcyclopentaner.
11. Anvendelse ifølge krav 8 til dealkylering  
30 af toluen til fremstilling af benzen.