



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 300489

(13) B1

(51) Int Cl⁶ B 01 J 23/56, C 07 C 5/333, 5/41

Patentstyret

(21) Søknadsnr	911576	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	22.04.91	(85) Videreføringsdag	23.04.90, US, 513407
(24) Løpedag	22.04.91	(30) Prioritet	
(41) Alm. tilgj.	24.10.91		
(45) Meddelt dato	09.06.97		
(73) Patenthaver	Phillips Petroleum Co, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74004, US		
(72) Oppfinner	Michael Eugene Olbrich, Naperville, IL, US		
(74) Fullmektig	Onsagers Patentkontor AS, 0103 OSLO		

(54) **Benevnelse** **Katalysatorsammensetning og anvendelse av sammensetningen i en fremgangsmåte til dehydrogenering og/eller dehydrocyklisering av organiske forbindelser**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

En katalysatorblanding omfattende en bærer av zinkaluminat og kalsiumaluminat og en katalytisk komponent inneholdende et gruppe-VIII-metall, eventuelt med en eller flere promotorer, er beskrevet. Kalsiumaluminatet foreligger i en mengde på 5-25 vektprosent regnet på bæreren. En fremgangsmåte til dehydrogenering og/eller dehydrocyklisering av hydrokarboner ved anvendelse av katalysatorblandingen er også beskrevet.

Oppfinnelsen angår katalysatorsammensetning og anvendelse av sammensetningen i en fremgangsmåte til dehydrogenering og/eller dehydrocyklisering av organiske forbindelser.

I løpet av de senere år har sammensetningen av utgangsmaterialer for blanding av motorbensin forandret seg drastisk pga. endringer i miljøvernbestemmelser. På grunn av bestemmelser som begrenser det tillatte maksimale damptrykk for bensin, må mengden av komponenter med høyt damptrykk såsom butan som kan blandes inn i bensin, reduseres for at de endelige bensinprodukter skal oppfylle de forskjellige krav til damptrykk som er gitt ved bestemmelsene. Følgelig har disse begrensninger for bensindamptrykk ført til at det er tilgjengelig et øket forråd av butaner med høyt damptrykk, pga. at de er fjernet fra utgangsmaterialet for blanding av bensin.

Foruten damptrykkbestemmelsene er det også kommet en rekke andre bestemmelser som har bidratt til reduksjonen av høyoktan-komponenter som er tilgjengelige for bruk i bensinutgangsmaterialet. For eksempel, begrensninger mht. mengden av blytilsetningsstoff som kan anvendes i bensin, har ført til fjerning av betydelige mengder oktan fra bensinutgangsmaterialet. Ytterligere foreslåtte bestemmelser såsom begrensningene i mengden av aromatiske forbindelser med høyt oktantal som kan blandes i bensin, kan også få innvirkning på mengden av oktan som er tilgjengelig for bruk i bensinutgangsmaterialet. Der er en rekke andre faktorer som bidrar til reduksjonen i tilgjengelig oktan.

En mulig reaksjon fra industriens side på den endrede sammensetning av bensinutgangsmaterialet er å dehydrogenere alkaner med lav molekylvekt til alkener som kan benyttes som et matningsmateriale i nedstrømsprosesser, såsom HF-alkyleringsprosessen og metyltertiærbutyleter-prosessen (MTBE), hvorved bensinblandingskomponenter med høyt oktantal og lavt damptrykk kan produseres. Et ytterligere mottrekk er å dehydrocyklisere lettere alkaner med lavt oktantal til aromatiske forbindelser med høyt oktantal. Produksjonen av MTBE som innbefatter

omsetning av det isobutylene som fremstilles fra dehydrogeneringsprosessen med metanol, skaffer en kilde til oksygen i bensin når det anvendes som en bensininnblandingskomponent og hjelper derved til å oppfylle de forskjellige bestemmelser som kan kreve tilsetning av oksygenforbindelser. Ved fjerning av butaner fra bensinutgangsmaterialet og dehydrogenering av disse for dannelselse av butener som anvendes som matningsmateriale i nedstrømsoperasjoner, blir dessuten bensinkomponenter med høyt damptrykk fjernet fra bensinutgangsmaterialet og erstattet med høyoktankkomponenter med lavt damptrykk.

En rekke metoder er kjent for dehydrogenering av organiske forbindelser. En slik metode er den ikke-katalytiske termiske dehydrogenering av organiske forbindelser. Denne metode til dehydrogenering er imidlertid ikke blitt alment anerkjent pga. de omfattende uønskede sidereaksjoner og betydelige koksproduksjon som finner sted. Således har man søkt å utvikle en katalytisk dehydrogenerings- og dehydrocykliseringsprosess som skaffer en høy omsetning av matningsmaterialet og høy selektivitet for ønskede sluttprodukter. For oppnåelse av dette er en viktig side ved oppfinnelsen bruken av en katalysator som har visse ønskelige egenskaper. Noen av disse ønskelige egenskaper er at katalysatoren har evnen til å omdanne en stor fraksjon av et gitt matningsmateriale til sluttprodukter, og at omdannelsen er meget selektiv med hensyn til å produsere visse ønskede sluttprodukter. Ved bruk av en katalysator som gir en høy omsetning pr. passasje, kan energiomkostningene forbundet med en gitt prosess gjøres mindre ved at omkostningene ved separasjon og resirkulering av det ikke-omsatte matningsmateriale reduseres. Dessuten vil en meget selektiv katalysator forbedre virkningsgraden av driften av prosessen ved at mengden av uønskede sluttprodukter som produseres reduseres. En katalysatorsammensetning for dehydrogenering av alkaner omfattende et gruppe-VIII-metall på en bærer av spinelltypen, fortrinnsvis zinkaluminat og dessuten omfattende et gruppe-IA-metall er kjent fra US-PS nr. 3 880 776. I dehydrogenerings- og dehydrocykliseringsprosessene er betydelige fordeler oppnåelige når hydrokarbonmatnings-

materialet til reaktoren kan fortynnes med vanndamp. Blandingen av hydrokarbonmatningsmaterialet med vanndamp har den virkning at det reduserer partialtrykket av det hydrogen som produseres fra reaksjonen og av hydrokarbonet, hvilket flytter likevektsbetingelsene innenfor reaktoren i retning av større omsetning av matningsmaterialet. Ytterligere fordeler ved bruken av vanndamp er at det kan skaffe en del av den reaksjonsvarme som er nødvendig, og det kan retardere hastigheten av koksdannelse på katalysatoren. Dessuten kan kostbar kompresjon av produktene unngås da høye trykk kan anvendes og vanndamp lett kan kondenseres etter at dehydrogeneringen er utført. På grunn av de store fordeler som er mulige ved bruk av et vanndampfortynningsmiddel i dehydrogeneringen og dehydrocykliseringen av hydrokarboner, er forsøk blitt gjort på å utvikle katalysatorer som har høy stabilitet overfor vanndamp og som tillater dehydrogenering av alkaner i nærvær av vanndamp.

Der er en rekke andre ønskelige katalysatoregenskaper som bidrar til forbedret ytelse og konstruksjon av en dehydrogenerings- og dehydrocykliseringsprosess. Blant disse er en katalysator som har høy knusestyrke. Jo høyere katalysatorens knusestyrke, desto mer varig er katalysatoren og desto større er det trykkfall som kan oppnås i en reaktor med katalysatorsjikt uten at katalysatoren ødelegges. Videre kan den nyttige levetid for en katalysator økes.

Det er derfor en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en forbedret dehydrogenerings- og dehydrocykliseringsprosess.

Det er en annen hensikt med oppfinnelsen å skaffe en forbedret dehydrogenerings- og dehydrocykliseringskatalysator.

Det er nå funnet en ny metode til forbedring av aktiviteten og selektiviteten av en katalysatorsammensetning som anvendes i dehydrogeneringen og dehydrocykliseringen av vanndampfortynnete hydrokarboner. Det er her funnet og vist at det er et kritisk element ved oppfinnelsen å ha kalsiumaluminat tilstede i katalysatorbæreren for dehydrogenerings- og dehydrocykliser-

ingskatalysatoren. Den bærersammensetning som er standard ifølge tidligere kjent teknikk innbefattet en 100% zink-aluminatbærer, men sammensetningen var ikke egnet for industriell bruk. Det er funnet at nye og betydelige nyttige egenskaper som er forskjellige fra de som er angitt i tidligere kjent teknikk kan oppnås ved innlemmelse av kalsiumaluminat i bærer materialet ifølge oppfinnelsen. Ved tilsetningen av kalsiumaluminat til en dehydrogenerings- eller dehydrocykliseringskatalysator båret på zinkaluminat, blir uventet den prosentvise omsetning av mettede hydrokarboner til umettede hydrokarboner betydelig forbedret. Nærværet av kalsiumaluminat som en bærer er årsak til en samlet forbedring av katalysatorsammensetningens aktivitet. Dessuten er det funnet at den foreliggende fremgangsmåte fører til en katalysator som har lengre aktiv levetid enn de levetider som er kjent i faget.

Den nye fremgangsmåte til forbedring av aktiviteten av en dehydrogenerings- eller dehydrocykliseringskatalysator blir generelt utført ved kombinasjon med en bærersammensetning omfattende zinkaluminat og visse gruppe-VIII-metaller som en katalysator, kalsiumaluminat på en hvilken som helst måte som er kjent i faget, og valgfritt visse gruppe-IA-, gruppe-IIA-, gruppe-IIB-metaller, bly, tinn, germanium, gull eller sølv som promotorer av aktiviteten av den bærede gruppe-VIII-metall katalysator. Oppfinnelsen omfatter videre en fremgangsmåte til dehydrogenering og dehydrocyklisering av hydrokarbon som anvender det nye trinn å tilsette kalsiumaluminat til en katalysatorsammensetning for det formål å forbedre omsetningen og selektiviteten.

Andre hensikter, sider og trekk ved oppfinnelsen vil fremgå fra den følgende detaljerte beskrivelse av oppfinnelsen, kravene og tegningene hvor:

Fig. 1 er en kurve som sammenligner propanomsetning som en funksjon av temperaturen for tre forskjellige katalysatorsammensetninger som omfatter den nye katalysatorsammensetning ifølge oppfinnelsen.

Fig. 2 er en kurve som sammenligner propylenselektivitet som en funksjon av temperaturen for tre forskjellige katalysatorsammensetninger som omfatter den nye katalysatorsammensetning ifølge oppfinnelsen.

Fig. 3 er en kurve som sammenligner propylenselektivitet som en funksjon av omsetningen for tre forskjellige katalysatorsammensetninger som omfatter den nye katalysatorsammensetning ifølge oppfinnelsen.

Katalysatoraktiviteten og -selektiviteten ifølge oppfinnelsen kan forbedres ved kombinasjon på en hvilken som helst måte som er kjent i faget av visse gruppe-VIII-metaller eller -metallforbindelser som kan reduseres til metallet, og blandinger av to eller flere derav og zinkaluminat med kalsiumaluminat. Slik det her anvendes betyr uttrykket gruppe-VIII-metaller (eller lignende angivelser), spesielt jern, kobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium og platina. Platina, som er meget effektivt, foretrekkes. Innholdet av gruppe-VIII-metall i katalysatoren kan ligge i området 0,01 - 5 vektprosent regnet på bæreren, og i en foretrukket utførelsesform ligger det i området 0,1 - 1 vektprosent regnet på bæreren. I denne forbindelse betyr uttrykket "vektprosent regnet på bæreren" vektdeler pr. 100 vektdeler bæreremateriale.

En hvilken som helst platinagruppermetall-forbindelse, som gir de ønskede resultater, kan anvendes. I drøftelsen av de forbindelser som kan anvendes, skal platinaforbindelsene anvendes som ikke-begrensede eksempler. Det skal forstås at lignende forbindelser av de andre platinagruppermetaller kan anvendes. Eksempler på enkle eller ikke-koordinasjonsforbindelser som kan anvendes er platinaklorid, klorplatinasyre, ammoniumklorplatinat og lignende. Ikke-begrensede eksempler på koordinasjonsplatinaforbindelser som kan anvendes er: platinaamminoacetat, platinadimetyldioksim, tetraamminplatinahydroksid, platinadiammindinitrat, platinatetraamminhydroksid, platinadiamminhydroksid, platinaheksamminhydroksid, platinaheksammin-tetrahydroksid, platinadiammin-tetrahydroksid, platinadiamminhydroksiddinitrat, platina-

diammintetranitrat, platinadiammindinitritt, platinatetraammin-dikarbonat, platinadiamminoksalat og lignende. Dessuten er mange toverdige og fireverdige kompleks- eller koordinasjonsplatinaforbindelser kjent og kan anvendes.

Når de settes til bæreren ved impregnering fra oppløsning, kan noen av forbindelsene tilsettes fra vandig oppløsning, men andre vil kreve ikke-vandige oppløsningsmidler såsom alkoholer, hydrokarboner, etere, ketoner og lignende.

Foruten gruppe-VIII-metaller kan katalysatorsammensetningen inneholde et tinngruppemetall innbefattet bly, tinn, germanium og blandinger av to eller flere derav som en promotor. Tinnkomponenten kan avsettes med gruppe-VIII-metallkomponenten på katalysatorbæreren, separat eller sammen, ved en hvilken som helst måte som er kjent i faget, som f.eks. avsetting fra vandig og ikke-vandig oppløsning av tinnhalogenider, nitrater, oksalater, acetater, oksider, hydroksider og lignende. Tinngruppemetallet kan foreligge i et område på inntil 5 vektprosent regnet på den nevnte bærer, og i en foretrukket utførelsesform kan det foreligge i området 0,1 - 5 vektprosent regnet på bæreren.

Skjønt et hvilket som helst tinngruppemetall i form av en forbindelse ligger helt og holdent innenfor oppfinnelsens område, er noen passende tinngruppeforbindelser halogenidene, nitratene, oksalatene, acetatene, karbonatene, propionatene, tartratene, bromatene, kloratene, oksidene, hydroksidene og lignende av tinn, germanium og bly. Tinn i seg selv er det foretrukne tinngruppemetall, og impregnering av katalysatorbæreren med tinnforbindelser såsom tinnhalogenider er særlig virksomt og passende.

Foruten gruppe-VIII-metallene kan katalysatorsammensetningen dessuten innbefatte, med eller uten tinngruppemetallet, et gruppe-IA- eller gruppe-IIA-metall eller -metallforbindelse som en promotor. Dette kan passende gjøres ved vanlig impregnering. Mengden av hver alkalimetallforbindelse eller kombinasjon av forbindelser kan ligge i området på inntil 5 vektprosent regnet

på bæreren, men i en foretrukket utførelsesform blir der anvendt et område på 0,1 - 1 vektprosent regnet på bæreren. Passende forbindelser som kan anvendes er karbonatene, acetatene og hydroksidene og lignende av natrium, barium, kalium, kalsium og lignende.

Et annet promotormetall som kan anvendes i en utførelsesform av oppfinnelsen, er et metall valgt fra gruppen gull, sølv og blandinger derav. Promotormetallet kan anvendes i kombinasjon eller ikke i kombinasjon med tinngruppe-promotormetallene, gruppe-IA- eller gruppe-II-promotormetaller. Mengden av gull, sølv eller blandinger av slike som skal anvendes som en promotor, ligger i området 0,1 - 5 vektprosent regnet på bæreren. Egnede gull- og sølvforbindelser omfatter, men er ikke begrenset til, gull(III)klorid, gull(III)sulfat, gull(I)klorid, tetraklorgull(III)syre, sølvnitrat, sølvacetat, sølvcyanid og lignende.

Bærermaterialet ifølge oppfinnelsen omfatter en blanding av zinkaluminat og kalsiumaluminat. Bæreren kan fremstilles ved en hvilken som helst fremgangsmåte som er kjent i faget. Skjønt tidligere kjent teknikk angir at den mest effektive bærer-blanding er zinkaluminat, gir den nye fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen en katalysator som sammen med gruppe-VIII-metaller eller promotormetaller eller begge deler, har større aktivitet og selektivitet enn de katalysatorer som bruker kun en zinkaluminatbærer. En ytterligere fordel ved å ha en katalysator-bærerblending av zinkaluminat og kalsiumaluminat, er at tilsetningen av kalsiumaluminat forbedrer knusestyrken av grunnmaterialet.

En hvilken som helst egnet mengde kalsiumaluminat kan foreligge i bærermaterialet. I en foretrukket utførelsesform blir kalsiumaluminat tilsatt slik at det foreligger i området 5 - 25 vektprosent regnet på bæreren. Helst ligger inneholdet av kalsiumaluminat i området 10 - 18 vektprosent.

Begrensningen på 25 vektprosent for nærværet av kalsiumaluminat synes å være en kritisk grense for denne komponent av den nye sammensetning. Etter hvert som nærværet av kalsiumaluminat øker, blir det stadig vanskeligere å regenerere blandingen straks den er blitt utbrukt, men jo større andel av blandingen som er kalsiumaluminat desto større er aktiviteten og selektiviteten av sammensetningen. Dessuten blir knusestyrken av sammensetningen forbedret med økende mengder kalsiumaluminat som foreligger. Når man tar i betraktning disse nye gunstige egenskaper av sammensetningen som er oppnåelige ved tilsetning av kalsiumaluminat sammen med de negative virkninger som er forbundet med tilsetningen av kalsiumaluminat, synes en begrensning på 25 vektprosent å være nær den maksimalt tillatte mengde kalsiumaluminat som kan foreligge og som fortsatt gir en sammensetning som har de ønskede egenskaper av forbedret knusestyrke og forbedret katalysatoraktivitet og -selektivitet.

Forbedrede dehydrogenerings- og dehydrocykliseringsprosesser fås ved bruk av det nye trinn å tilsette kalsiumaluminat til en sammensetning omfattende zinkaluminat og et katalysatormetall før et berøringstrinn. I disse prosesser blir alkaner inneholdende fem eller færre karbonatomer, dehydrogenert til de respektive alkenforbindelser, og alkaner inneholdende seks eller flere karbonatomer kan dehydrocykliseres til cycliske og aromatiske forbindelser eller de kan dehydrogeneres til alkenforbindelser. I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen blir alkanhydrokarboner først forvarmet og fordampet og blandet med vanndamp, og den således dannede blanding blir ført over et sjikt av den nye katalysatorsammensetningen ifølge oppfinnelsen. Molforholdet mellom vanndamp blandet med hydrokarbonet kan ligge i området 2 - 30 mol vanndamp pr. mol hydrokarbon, fortrinnsvis ligger imidlertid molforholdet i området 2 - 10. Nærværet av vanndamp som et fortynningsmiddel skaffer en fordel ved at det reduserer partialtrykket av hydrokarbonene og hydrogenet som foreligger i reaktoren, og derved flytter likevektsbetingelsene i reaktoren i retning av større omsetning av hydrokarbonene.

En foretrukket metode til utnyttelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er å føre det fordampede vanndampfortynnede hydrokarbon gjennom enten en enkelt eller en rekke rørreaktorer med fast sjikt. Fordi dehydrogeneringsreaksjonen generelt er en endoterm reaksjon, må varme tilføres for å opprettholde en tilnærmet isoterm reaksjon. Det er funnet at den gunstigste reaksjonskinetikk kan oppnås ved at reaktoren drives ikke-adiabatisk. I denne operasjonsmodus foretrekkes det at reaktoren er av typen rørreaktor med varmekilden anordnet eksternt i forhold til rørene i reaktoren, og denne kan f.eks. være en fyrboks eller et gassfyrt varmeapparat. Et hvilket som helst antall rørreaktorer kan anvendes, men det foretrekkes å anvende en rekke rør hvor et eller flere rør kan tas ut av drift for det formål å regenerere katalysatoren samtidig som de andre rør forblir i drift. En konstruksjonskonfigurasjon som anvender den nye fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, går ut på å ha åtte reaktorovner som hver er knyttet til og drevet i samband med en reaktorseksjon. Hver reaktorseksjon kan omfatte en rekke, så mange som 150, individuelle reaktorrør. Av de åtte reaktorseksjoner foretrekkes det at syv av reaktorseksjonene er i drift mens en av reaktorseksjonene samtidig gjennomgår regenerering.

Driftsbetingelsene for dehydrogeneringsreaktoren er satt slik at de optimaliserer prosessen ved at de tar i betraktning slike faktorer som typen matningsmateriale som bearbeides, driftskostnader, produktverdier og produktutbytter. Det er typisk fordelaktig å mate reaktorene ved en hastighet som gir en romhastighet for væske (LHSV) i området 0,5 - 10 volumer flytende hydrokarbonmatningsmateriale pr. time pr. volum katalysator. For utregning av verdien for væskeromhastigheten, blir volumet flytende hydrokarbon bestemt ved standardbetingelser på 16°C og atmosfæretrykk, og volumet av katalysator bestemmes ved volumet av den katalysator som inneholdes i reaktorbeholderen. Reaktortrykket kan ligge i området fra under atmosfæretrykk til 2,07 MPa. Det foretrekkes imidlertid å redusere til et minimum driftstrykket i reaktoren for å forbedre omsetningen, men en fordel i forhold til det å drive

reaktoren ved høyere driftstrykk er at kompresjonsforholdet for reaktorens utløpsstrømkompresjon på nedstrømssiden kan bringes på et minimum ved et høyere driftstrykk som derved skaffer visse konstruksjons- og driftsfordeler. Det optimale driftstrykk bestemmes ved å ta alle disse faktorer i betraktning. Hva angår reaktortemperaturen kan den ligge i området 482 - 621°C avhengig av den type hydrokarbon som bearbeides og andre begrensninger. Generelt er det slik at jo høyere driftstemperaturen desto høyere er omsetningen.

Reaktorutløpsstrømmen føres gjennom en matestrøm/utløpsstrøm-varmeveksler eller en serie slike varmevekslere, hvor varmen som inneholdes i reaktorutløpsstrømmen utveksles med inngående hydrokarbonmatningsmateriale som mates til rørreaktorene. Etter passasje gjennom matestrøm/utløpsstrøm-varmevekslerne, blir reaktorutløpsstrømmen ført gjennom en vanndampseksjon hvor overhettet vanndamp produseres for bruk i et dampekspansjonsapparat. Reaktorutløpsstrømmen som forlater dampgenereringsseksjonen blir valgfritt ført gjennom en koker-varmeveksler fulgt av utveksling av varme med innkommende hydrokarbonmatningsmateriale i forvarmingsseksjonen for matningsmaterialet. Bruken av en koker-varmeveksler vil avhenge av matningsmaterialet til prosessen. Prosessutløpsstrømmen blir videre overført gjennom en serie faseseparatorer og varmevekslere hvor kondensat separeres fra hydrokarbonene og ukondensert vanndamp og returneres til dampgenereringsseksjonen for ny bruk. Den endelige dampformede produktutløpsstrøm komprimeres før den mates til et utvinningssystem hvor de endelige alkenprodukter og aromatiske produkter, lette komponenter og hydrogen utvinnes. I utvinningssystemet kan hydrogengass valgfritt utvinnes ved hvilke som helst egnede metoder innbefattet f.eks. separasjonsmembraner, systemer med fattig olje/rik olje, kryogene prosesser og trykk-sving absorpsjonssystemer, avhengig av den økonomiske verdi av hydrogenet og dets potensielle videre anvendelse. De lette komponenter som utvinnes og eventuelt ikke-utvunnet hydrogen kan anvendes som en brenselkilde i reaktorovnen. Det endelige sluttprodukt behandles og sendes til lagring eller andre nedstrømsprosesser.

Andre hensikter, sider og trekk ved oppfinnelsen vil fremgå fra det følgende eksempel.

Eksempel 1

To katalysatorsammensetninger for dehydrogenering eller dehydrocyklisering eller begge deler, ble fremstilt for utprøving i pilotanlegg og for sammenligning med dehydrogeneringskatalysator som hadde stort sett en 100% zinkaluminat-bærer. I tabell I er der vist sammensetningene av de to katalysatorer som ble utprøvet og analysen av 100% zinkaluminat-sammenligningskatalysator. Katalysator A ble dannet ved blanding av 10% kalsiumaluminat og 90% zinkaluminat, og katalysator B ble dannet ved blanding av 18% kalsiumaluminat og 82% zinkaluminat. Det kalsiumaluminat som ble anvendt i katalysator A var et i handelen fremstilt produkt fra Lone Star Lafarge, Inc., kjent under handelsnavnet Secar; 71 kalsiumaluminat. Det kalsiumaluminat som ble anvendt i katalysator B var et industrielt fremstilt produkt fra Alcoa; kjent ved sitt handelsnavn CA-25 kalsiumaluminat. De to kalsiumaluminater fremstilles ved forskjellige produksjonsteknikker og har litt forskjellige sammensetninger hvilket kan forklare noen av forskjellene i egenskapene mellom katalysator A og katalysator B som heretter er beskrevet. Det zinkaluminat som ble anvendt i alle katalysatorer ble fremstilt ved blanding av zinkoksid (ZnO) med et kolloidalt alumina (Al_2O_3) som fremstilles og er tilgjengelig i handelen fra Degussa Corporation som dets produkt kjent som aluminiumoksid C, og kalsinering av blandingen ved en temperatur på ca. $843^{\circ}C$ i en periode på fem timer. Hver katalysatorbase ble impregnert på vanlig måte med platinametallkatalysator og en tinnmetallpromotor. Den resulterende katalysator ble dannet til katalysatorpellets på 4 - 8 mesh og pakket i en 5,1 cm diameter reaktor utstyrt med termoelementer for måling av reaktorsjikttemperaturen og for oppnåelse av en aksial og radial temperaturprofil innenfor det nevnte sjikt.

Tabell I

Sammenlignings-	Katalysator A	Katalysator B
katalysator	(10% Secar 71)	(18% CA-25)
100% zink-	kalsium-	kalsium-
aluminat	aluminat	aluminat
Aluminium (Al) vekt-%	28,5	28,1
Kalsium (Ca) vekt-%	1,3	2,0
Zink (Zn) vekt-%	33,0	30,0
Platina (Pt) vekt-%	0,6	0,55
Tinn (Sn) vekt-%	1,0	0,9
Porevolum ml/g	0,54	---
Overflateareal m ² /g	29,0	31,5
Skjelett-tetthet g/ml	4,29	4,29
Knusestyrke (kg)	3,3	7,5

Kvikksølvporøsimetridata

Poreareal m ² /g	71,0	89,4
Midlere porediameter Å	406	208
Romvekt g/ml	1,59	1,51
Skjelett-tetthet g/ml	5,55	5,12
Median-porediameter (Vol) Å	406	343
Median-porediameter (Arel) Å	169	131

En serie propandehydrogeneringsforsøk ble utført ved bruk av den katalysator som er beskrevet i tabell I. Ved utførelse av testforsøk ble overhettet vanndamp ved en temperatur på ca. 704°C blandet med propan som hadde en tilnærmet temperatur på 316°C. Forholdet mellom vanndamp og hydrokarbon ble holdt på ca. 4:1. Før denne blanding ble matet til reaktoren, ble den ført gjennom et endelig trim-varmeapparat for å bringe temperaturen på den ønskede reaksjonstemperatur. Den volumetriske tilførselshastighet til reaktoren ble innstilt slik at den ga en vaskeromhastighet (LHSV) på 4 volumer hydrokarbonmatningsmateriale pr. volum katalysator pr. tidsenhet, idet tidsenheten var timer. Reaksjonstrykket ble holdt på 345 kPa ved en trykkreguleringsventil anbragt på reaktorens utløp. Reaktortemperaturen ble innstilt på forskjellige temperaturer for å skaffe omsetnings- og selektivitetsdata for propan til propylen for sammenligning med de forskjellige katalysator-sammensetninger.

Figur 1, 2 og 3 er skaffet for å vise grafisk testforsøksresultatene og sammenligne forsøksresultatene for de nye kataly-

satorsammensetninger med den standard 100% zinkaluminatbærer-katalysator. De heltrukne linjer på hver figur representerer den forutsagte ytelse for standardkatalysatoren basert på en empirisk statistisk modell utviklet fra data generert fra 83 testforsøk ved bruk av den 100% zinkaluminatbærer-katalysator. Datapunktene på hver figur viser testforsøksresultatene for katalysator A og katalysator B. Fig. 2 viser den prosentvise omsetning av propan som en funksjon av midlere reaktorsjikttemperatur for hver av de tre katalysatorer som ble utprøvet. Som det kan ses fra dataene øker omsetningen med økende temperatur. Sammenhengen mellom selektivitet for propan til propylen og reaktortemperatur for hver av de tre katalysatorer er vist på fig. 3. Fig. 3 viser at i sin alminnelighet, ved en gitt reaktortemperatur, gir katalysator A og katalysator B begge en høyere prosentvis selektivitet enn standardkatalysatoren. Fig. 3 viser sammenhengen mellom selektiviteten for hver av de tre katalysatorer og omsetning. Generelt, med en fast prosentvis propanomsetning, gir både katalysator A og katalysator B en høyere prosentvis selektivitet enn standardkatalysatoren.

Forsøksresultatene viser uventet at selektiviteten for dehydrogenering av propan til propylen kan forbedres ved bruk av en katalysator som er en blanding av kalsiumaluminat- og zinkaluminatbærer, snarere enn den tradisjonelle katalysatorbærerblending på 100% zinkaluminat. Katalysatorselektiviteten forbedres etter hvert som mengden av kalsiumaluminat økes, men ved høyere enn ca. 25 vektprosent kalsiumaluminat blir katalysatoren stadig vanskeligere å regenerere. Det antas at katalysator A og B representerer tilnærmet optimale blandinger som avveier forbedret ytelse mot egnede regenereringsegenskaper.

Rimelige variasjoner og modifikasjoner kan utføres i kombinasjonen og arrangementet av deler eller elementer, eller i fremgangsmåtene som er angitt i beskrivelsen og vist på tegningen uten at man avviker fra oppfinnelsens omfang og ånd.

PATENTKRAV

1. Katalysatorsammensetning omfattende en zinkaluminatbærer og en katalytisk komponent inneholdende et gruppe-VIII-metall og valgfritt en eller flere promotorer, k a r a k t e r i s e r t v e d at zinkaluminatbæreren inneholder kalsiumaluminat i en mengde på 5 - 25 vektprosent, regnet på den samlede vekt av zinkaluminat og kalsiumaluminat.
2. Sammensetning som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kalsiumaluminatet foreligger i en mengde på 10 - 18 vektprosent.
3. Sammensetning som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at gruppe-VIII-metallet foreligger i en mengde på 0,01 - 5 vektprosent uttrykt som metall regnet på bæreren.
4. Sammensetning som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at gruppe-VIII-metallet er platina.
5. Sammensetning som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at promotoren inneholder et metall valgt fra bly, tinn og germanium, fortrinnsvis tinn.
6. Sammensetning som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at promotormetallet foreligger i en mengde på 0,01 - 5 vektprosent uttrykt som metall regnet på bæreren.
7. Fremgangsmåte til dehydrogenering og/eller dehydrocyklisering av hydrokarboner hvor hydrokarbonene varmes opp i nærvær av en katalysatorsammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en katalysatorsammensetning som angitt i et av kravene 1 - 6.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene
forvarmes og blandes med vanndamp før de bringes i berøring med
katalysatorsammensetning.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 7 eller 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene omfatter
forbindelser med 3 - 8 karbonatomer.

10. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 7 - 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen ligger i
området 482 - 621°C.

11. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 7 - 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den utføres ved et
trykk i området fra atmosfærisk til 22,07 MPa.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonene blandes
med vanndamp i et molforhold på 2 - 30.

13. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 7 - 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den utføres ved en
væskeromhastighet på 0,5 - 10 volumer pr. volum pr. time.

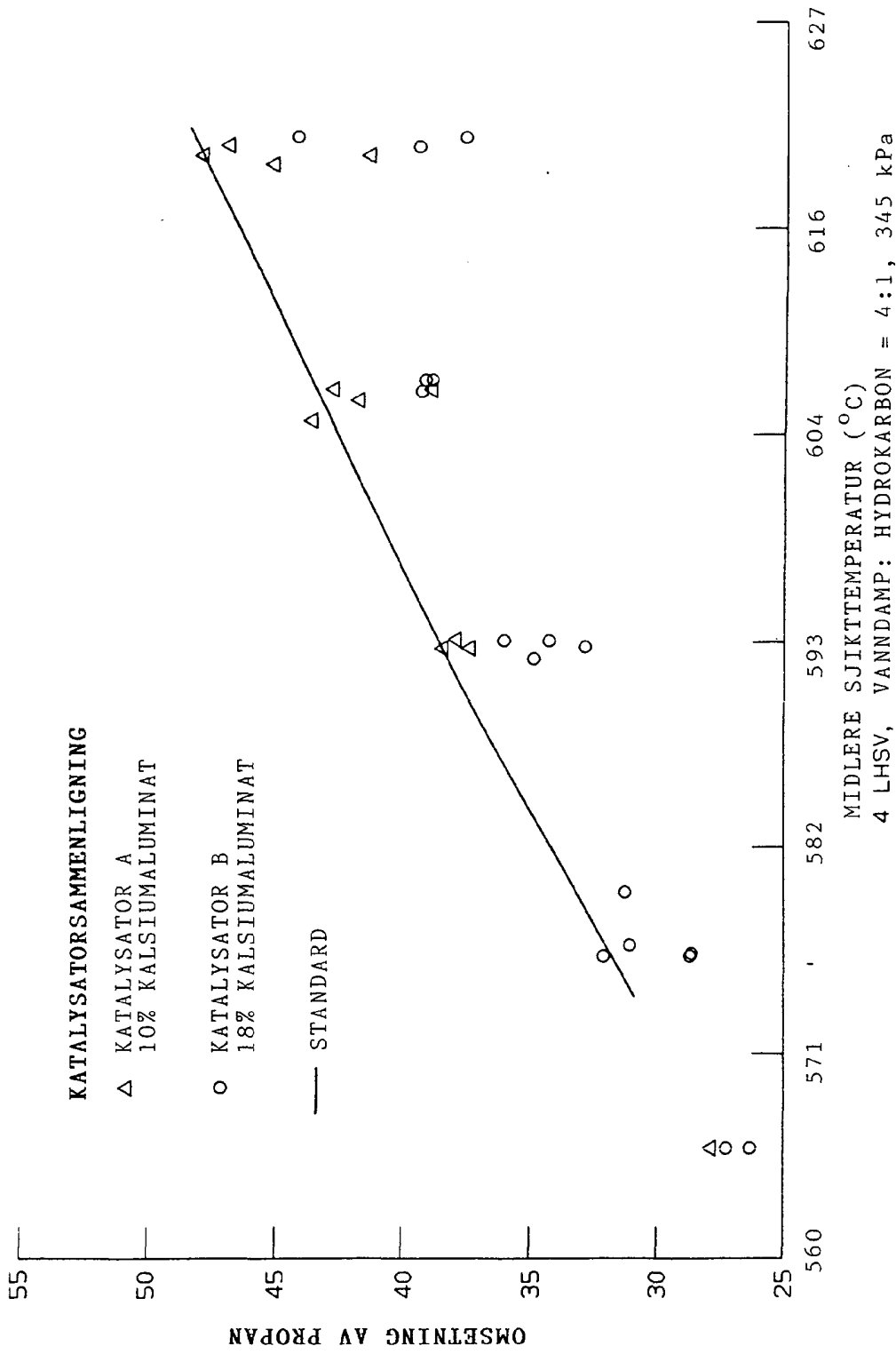


FIG. 1

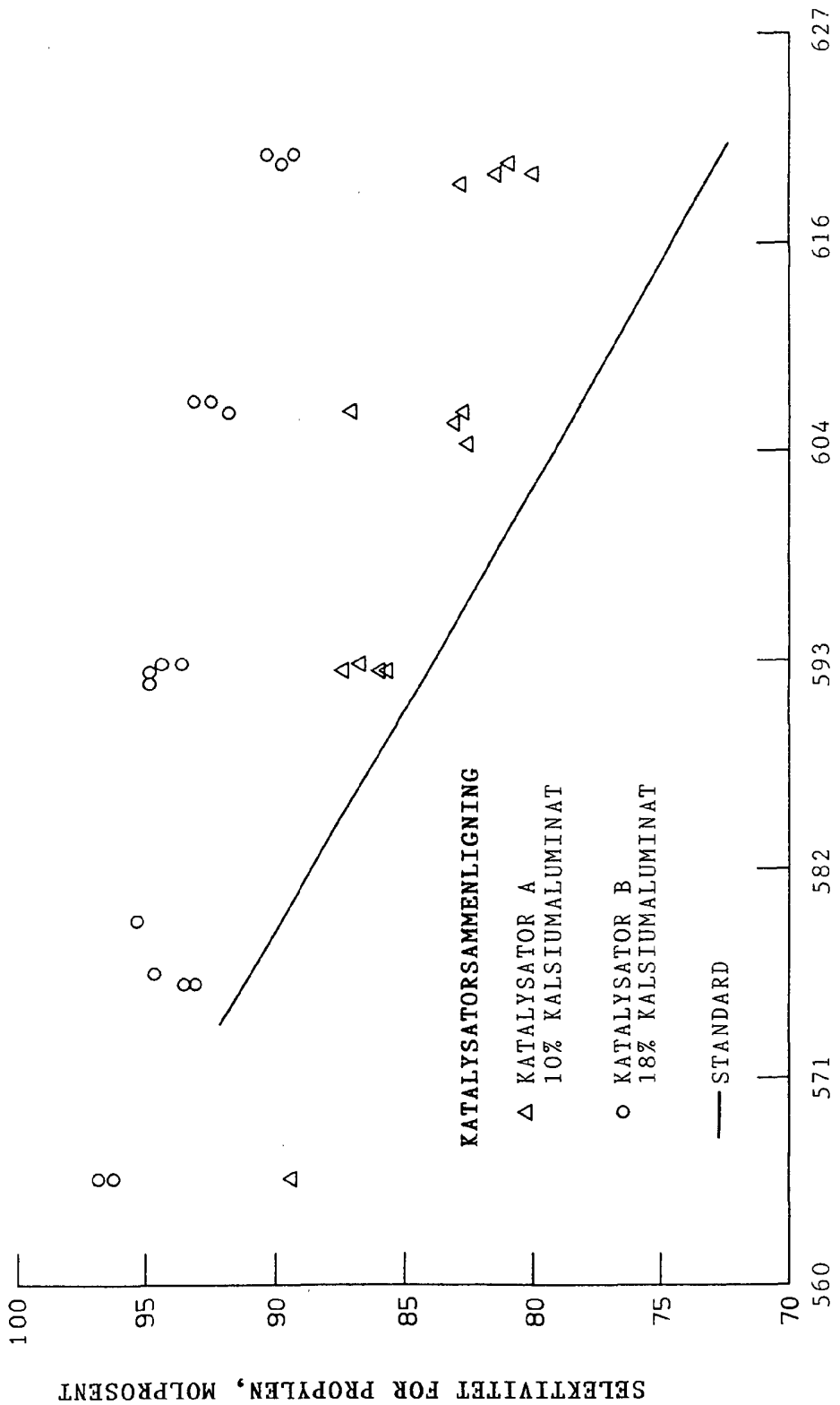


FIG. 2

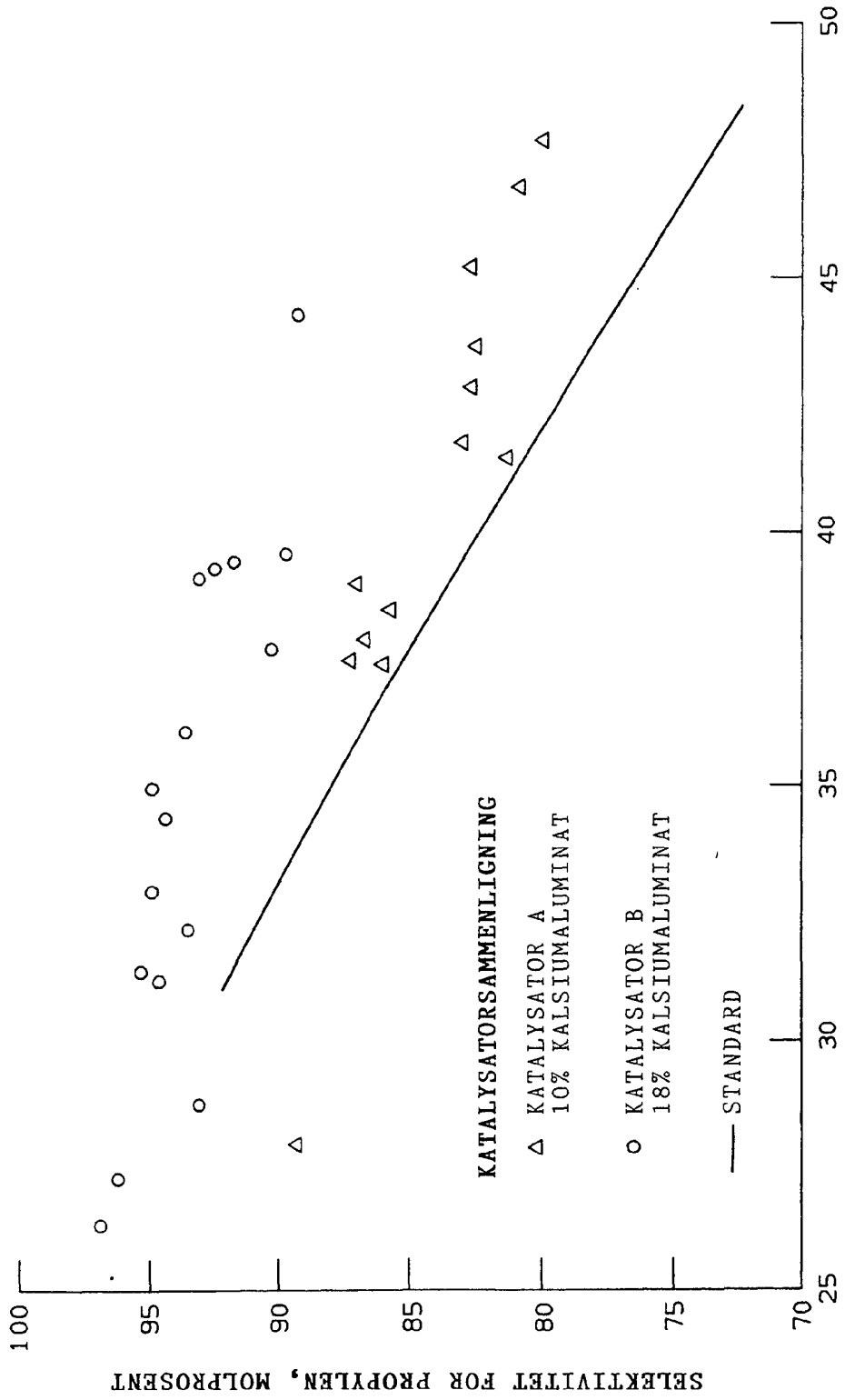


FIG. 3