

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningssskrift nr. 128407

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

Patentsøknad nr. 4598/71 Inngitt 14.12.1971

Løpedag 27.5.1970

Søknaden alment tilgjengelig fra 30.11.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 12.11.1973

Prioritet begjært fra: 28.5.1969 USA,
nr. 828762

Avdelt fra søknad nr. 2025/70

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY,
30 Algonquin Road,
Des Plaines, Ill., USA.

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

Fullmektig: Tandbergs Patentkontor A-S

Fremgangsmåte ved omdannelse av hydrocarboner.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved omdannelse av hydrocarboner, ved hvilken fremgangsmåte det anvendes et nytt katalytisk materiale som har eksepsjonell aktivitet, selektivitet, og stor deaktivitetsmotstand. Oppfinnelsen omfatter med andre ord, forbedrede hydrocarbonomvandlingsprosesser som er gjort mulig ved bruk av et katalytisk materiale som består av en kombinasjon av en platina-gruppekomponent, en germaniumkomponent, og en halogenkomponent, i et poröst bæreremateriale med stor overflate. Oppfinnelsen angår særlig en forbedret reformingsprosess ved hvilken det anvendes den nye katalysator til å forbedre aktiviteten, selektiviteten og derved tilknyttede stabilitetskarakteristika, for å øke utbyttet av C_5 +-reformat og hydrogen, og for å tillate behandling ved meget strenge betingelser som tidligere ikke har vært alminnelig anvendt ved kontinuerlige reformingsprosesser.

Katalysatorer med hydrogenering-dehydrogeneringsfunksjon og cracking-funksjon er brukt innen vide grenser for å akselere et vidt spektrum av hydrocarbonomdannelsesreaksjoner. Vanligvis har crackingfunksjonen blitt tilknyttet et surtvirkende materiale av den porøse, adsorptive, ildfaste oxydtype som er vanlig benyttet som aktivator eller bærer for en tung metallkomponent som metaller eller metallforbindelser av gruppe V til VIII i det periodiske system som vanligvis tilskrives hydrogenerings-dehydrogeneringsfunksjonen.

Disse katalysesammensetninger blir benyttet for å akselere en mengde forskjellige hydrocarbonomvandlingsreaksjoner, slike som hydrocracking, isomerisering, dehydrogenerering, hydrogenering, avsvovling, cyklisering, alkylering, polymerisering, cracking og hydroisomerisering. I mange tilfeller er den kommersielt bruk av disse katalysatorer ved prosesser der mer enn en av disse reaksjonene foregår samtidig. Et eksempel på denne type prosess er reforming hvori et hydrocarbonutgangsmateriale inneholdende paraffiner og naftener underkastes betingelser som fremmer dehydrogenerering av naftener til aromater, dehydrocyklisering av paraffiner til aromater, isomerisering av paraffiner og lignende reaksjoner for å fremstille en høy-octan eller aromat-rik produktstrøm. Et annet eksempel er en hydrocrackingprosess hvori katalysatorer av denne type anvendes til selektiv hydrogenering og cracking av forbindelser med høy molekylvekt, selektiv hydrocracking av forbindelser med høy molekylvekt, og andre lignende reaksjoner, for å fremstille en generelt sett laverekokende, mer verdifull produktstrøm. Enda et eksempel er en isomeriseringsprosess hvori en hydrocarbonfraksjon som er relativt rik på rett-kjedede paraffin-forbindelser bringes i kontakt med en dobbelt-funksjonell katalysator for å fremstille en produktstrøm som er rik på isoparaffinforbindelser.

Uten hensyn til den innbefattede reaksjon eller bestemte prosess, er det viktig at den dobbelt-funksjonelle katalysator ikke bare har evnen til først og fremst å utføre sin bestemte funksjon, men også har evnen til å utføre den tilfredsstillende over en lengre tid. De analytiske parametre som benyttes for å måle hvor godt en bestemt katalysator utfører sine funksjoner under en bestemt hydrocarbonreaksjon er aktivitet, selektivitet og stabilitet. Av diskusjonsgrunner er disse parametre passende

definert for et gitt utgangsmateriale som følger: (1) aktivitet er et mål for katalysatorens evne til å omdanne hydrocarbonreaktanter til produkter ved et bestemt strenghetsnivå hvor det med strenghetsnivå menes de benyttede forhold, d.v.s. temperatur, trykk, kontakttid og nærvær av fortynnere som H_2 , (2) selektiviteten refererer til graden av det ønskede produkt eller produkter som oppnås i relasjon til mengden av reaktanter som omdannes, (3) stabiliteten henviser til hastigheten av forandring av aktivitet- og selektivitetsparametrene med hensyn på tiden -- jo lavere hastigheten er, jo mer stabil er katalysatoren. I eksempelvis en reformingsprosess henviser aktiviteten i alminnelighet til graden av omdannelse som foregår i et gitt utgangsmateriale ved et bestemt strenghetsnivå og er vanligvis målt ved octantallet til C_5+ produktstrømmen. Selektiviteten henviser vanligvis til den relative grad av C_5+ utbytte som nåes ved det bestemte strenghetsnivå, og stabiliteten er av og til lik hastigheten av aktivitetsforandringen med tiden, målt ved C_5+ - utbyttets octantall. Vanligvis drives en kontinuerlig reformingsprosess for å produsere et konstant octan C_5+ - produkt ved et strenghetsnivå justeres for at dette resultat skal oppnåes. Derfor varieres strenghetsnivået for denne prosess vanligvis ved å justere omdannelsestemperatur i reaksjonssonen slik at faktisk hastigheten av aktivitetsforandringen uttrykkes ved hastigheten av omvandlings-temperatursforandringen, hvorved forandringen i denne siste parameter vanligvis også taes som en indikasjon på aktivitetsstabilitet.

Som kjent innen teknikkens stand, er den prinsipielle årsak til en observert deaktivering eller ustabilitet av en dobbelt-funksjonell katalysator når denne anvendes i en hydrocarbonomvandlings-reaksjon, tilknyttet det faktum at koks dannes på katalysator-overflaten under reaksjonens gang. I disse hydrocarbonomvandlings-reaksjoner resulterer vanligvis de benyttede forhold i dannelse av et tungt, svart, fast- eller halvfast, carbonaktig materiale med høy molekylvekt, som dekker katalysatoroverflaten og reduserer dens aktivitet ved å skjerme dets aktive steder for reaktantene. Med andre ord, er yteevnen til denne dobbeltfunksjonelle katalysator følsom overfor nærvær av koksaktige belegg på katalysatoroverflaten. Hovedproblemet for de som arbeider innen dette felt er forbundet med utvikling av mer aktive og selektive katalysatorsammensetninger som ikke er så følsomme overfor nærvær av disse koksaktige materialer, og/eller

som har evnen til å undertrykke dannelseshastigheten av disse koksaktige materialer på katalysatoren. Uttrykt i utnyttelsesparametre, er problemet å utvikle en dobbelt-funksjonell katalysator som har glimrende aktivitet, selektivitet og stabilitet. For en reformingsprosess er problemet å endre og stabilisere forholdet mellom C_5^+ - utbyttet og octantallet, idet C_5^+ utbyttet er representativt for selektiviteten, og octantallet er proporsjonalt med aktiviteten.

Det er nå funnet et dobbelt-funksjonelt katalytisk materiale, hvilket en gjenstand for norsk patentsøknad nr. 2025/70, som utviser forbedret aktivitet, selektivitet og stabilitet, når det blir benyttet i hydrocarbonomvandlingsprosesser av typer som hittil har benyttet dobbelt-funksjonelle katalysatorsammensetninger, slike som prosesser for isomerisering, hydroisomerisering, dehydrogenering, avsvovling, denitrogenering, hydrogenering, alkylering, dealkylering, disproporsjonering, oligomerisering, hydroalkylering, transalkylering, cyclisering, hydrocyclisering, cracking, hydrocracking, reforming, og tilsvarende prosesser. I særdeleshet er det blitt funnet at en katalysator som omfatter en kombinasjon av en platinagruppeforbindelse, germaniumforbindelse og en halogenforbindelse med et porøst ildfast bærer materiale forbedrer utførelsen av en hydrocarbonomvandlingsprosess meget vesentlig.

En vesentlig betingelse forbundet med oppnåelsen av denne forbedrede utførelse er oxydasjonstilstanden til germaniumforbindelsen som blir benyttet i denne katalysator. Det er fastlagt at germaniumforbindelsen må benyttes i positiv oxydasjonstilstand (d.v.s. enten +2 eller +4) og at germaniumforbindelsen må fordeles ensartet over det porøse bærer materiale. I tillegg er det funnet at for å oppnå den ønskede oxydasjonstilstand og fordeling av germaniumforbindelsen, er nærvær av en halogenforbindelse i materialet nødvendig. Ved en reformingsprosess er en av de prinsipielle fordeler som er tilknyttet bruken av den nye katalysator, evnen til å virke i en stabil form under meget strenge betingelser, f.eks. ved en kontinuerlig reformingsprosess ved fremstilling av C_5^+ - "reformat" med et F-1 klart octantall på 100 og under anvendelse av relativt lavt trykk, valgt innen et område på omkring 3,4 til omkring 23,8 atmosfærer gauge eller omkring 50 til omkring 350 psig.

Britisk patentskrift nr. 903 773 beskriver en fremgangsmåte ved omdannelse av hydrocarboner i nærvær av en katalysator omfattende platina, germanium og eventuelt halogen. Platina og germanium danner en fast løsning, d.v.s. begge komponenter foreligger som elementært metall. Ifølge patentskriftet har den anvendte katalysator optimal aktivitet og selektivitet ved hydroisomerisering av n-pentan og n-hexan ved et trykk på 17,6-52,3 kg/cm², hvilket er et langt høyere trykk enn hva som er nødvendig ifølge foreliggende fremgangsmåte.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for omdannelse av hydrocarboner, ved hvilken disse ved forhøyet temperatur og trykk, og i nærvær av hydrogen, bringes i kontakt med en katalysator omfattende fra 0,01 til 2,0 vekt% av et platinagruppermetall, fra 0,01 til 5,0 vekt% germanium, beregnet som elementært metall på basis av den ferdige katalysator, og en halogenforbindelse, fortrinnsvis klor eller fluor, innarbeidet i et poröst bærer materiale, fortrinnsvis aluminiumoxyd, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved at det anvendes en katalysator hvori hovedsakelig alt av platinagruppermetallet foreligger som elementært metall, og hovedsakelig alt av germaniumforbindelsen foreligger i en oxydasjonstilstand over det elementære metalls tilstand, at halogenforbindelsen utgjør 0,5-10 vekt% beregnet på elementbasis av den ferdige katalysator, og at det i katalysatoren eventuelt er innarbeidet fra 0,05-0,5 vekt% svovel, beregnet på elementbasis av den ferdige katalysator.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendes det fortrinnsvis en katalysator inneholdende platina som platinagruppermetall og germaniumoxyd og/eller germaniumsulfid som germaniumforbindelse, og hvor platinagruppermetallet, germaniumforbindelsen og bærer materialet er slik sammensatt at atomforholdet mellom germanium og platinagruppermetallet er innen området 0:1 til 5:1.

Detaljert beskrivelse av den anvendte katalysator, utførelsesformer av denne, samt dens fremstilling er beskrevet i norsk patentsøknad nr. 2025/70.

I henhold til foreliggende oppfinnelse bringes et hydrocarbon-utgangsmateriale og hydrogen i kontakt med en katalysator av slik type som er beskrevet ovenfor, i en hydrocarbonomvandlingssone. Dette utføres ved at katalysatoren er anordnet i et stasjonært system (fixed bed system), et bevegelig system, et fluidisert system, eller i en satsvis operasjonstype, men med henblikk på faren

for gnisningstap av den verdifulle katalysator og driftsfordeler, foretrekkes et stasjonært system. I dette system forvarmes en hydrogenrik gass og utgangsmateriale ved hvilken som helst egnet oppvarmingsmetode til den ønskede reaksjonstemperatur, og overføres deretter til omdannelsessonen inneholdende et stasjonært system av katalysatoren. Omdannelsessonen kan omfatte en eller flere separate reaktorer med egnede anordninger mellom dem for å sikre at ønskede omdannelses temperaturer opprettholdes ved innløpet til hver reaktor. Reaktantene kan bringes i kontakt med katalysator-systemet enten i oppadgående, nedadgående eller radial flyteretning, med den sistnevnte som foretrukket. Reaktantene kan foreligge i væskefase, i en blanding av væske- og dampfase, eller i dampfase, når de bringes i kontakt med katalysatoren, med de best oppnådde resultater i dampfase.

Når katalysatoren anvendes i en reformingsprosess vil systemet omfatte en reformingsone som inneholder et stasjonært system av katalysatoren. Reformingsonen kan omfatte en eller flere reaktorer med egnede varmeelementer mellom disse for å kompensere for den fullstendige endoterme reaksjonsform som foregår i hvert katalysator-system. Hydrocarbonfødingen til reformingsystemet vil omfatte hydrocarbonfraksjoner bestående av naftener og paraffiner som koker innen bensinområdet. Foretrukne fødemasser er slike som inneholder vesentlig naftener og paraffiner, selvom i mange tilfelle aromater også er tilstede. Denne foretrukne klasse innbefatter "straight run gasoline", naturlige bensiner, syntetiske bensiner og lignende. På den annen side er det ofte en fordel å satse termisk eller katalytisk cracket omdannede bensiner eller høyerekokende fraksjoner av disse. Blandinger av straight run og cracket bensiner kan også med fordel anvendes. Bensinfødemassen kan være en fullt kokende bensin med et begynnelseškokepunkt på fra ca. 10°C til ca. 66°C og et sluttkokepunkt innen et område på fra omk. 163°C til ca. 218°C , eller det kan være en utvalgt fraksjon av dette som vanligvis vil være en høytkokende fraksjon, vanligvis omtalt som en tung nafta - f.eks., en nafta som koker innen et område av C_7 til 204°C . I enkelte tilfeller er det også fordelaktig å anvende rene hydrocarboner eller blandinger av hydrocarboner som har blitt utvunnet fra hydrocarbonestillater, f.eks. rettkjede paraffiner, som kan omdannes til aromater. Det foretrekkes at disse utgangsmaterialer behandles ved vanlig katalytisk forbehandlings-

metode slik som hydrorafinering, hydrobehandling (hydrotreating) eller hydrodesulfurering, for å fjerne praktisk talt alle svovel-, nitrogen-, og vann-holdige substanser, og for å mette eventuelle olefiner som måtte forefinnes.

I andre typer av hydrocarbonomdannelse, vil utgangsmaterialet være av en slik type som fullt ut er beregnet på den spesielle omvandlingstype som skal utføres. For eksempel kan utgangsmaterialet ved isomerisering være et paraffinisk utgangsmateriale rikt på C_4 til C_8 normale paraffiner, et normalt butanrikt utgangsmateriale, et n-hexan-rikt utgangsmateriale, eller en blanding av alkylaromater slik som en blanding av xylener. Ved hydrocracking kan utgangsmaterialet være gassolje, tung cracket cyklusolje, eller lignende. Likeledes kan rene hydrocarboner eller praktisk talt rene hydrocarboner omvandles til mer verdifulle produkter.

Når det gjelder reforming, foretrekkes det av og til at det katalytiske materiale benyttes i vesentlig vann-frie omgivelser. For å sikre disse vilkår i reforming-sonen kreves det kontroll av vanninnholdet i utgangsmaterialet og av hydrogenstrømmen som overføres til sonen. De beste resultater oppnåes vanligvis når den totale mengde vann som inntreffer i omdannelsessonen fra ethvert utspring holdes på et nivå mindre enn 50 deler pr. million, beregnet på vekt (p.p.m.) og helst mindre enn 20 p.p.m. uttrykt som vekt av ekvivalent vann i utgangsmaterialet. Utgangsmaterialet kan tørkes ved bruk av et dertil egnet tørkemiddel slik som en konvensjonell fast adsorbent med en høy selektivitet overfor vann, f.eks. natrium eller kalsium krystallinske aluminiumsilikater, silicagel, aktivert aluminiumoxyd, molekylsiler, vannfritt kalsiumsulfat, natrium med stort overflateareal, og lignende adsorbenter. Likeledes kan utgangsmaterialets vanninnhold justeres ved egnede stripningsbehandlinger i en fraksjoneringskolonne eller lignende. I enkelte tilfelle kan en kombinasjon av absorpsjonstørking og destillasjon fordelaktig benyttes for en praktisk talt fullstendig fjerning av vannet fra utgangsmaterialet. Helst tørkes utgangsmaterialet til et nivå som tilsvarer mindre enn 20 p.p.m. ekvivalent H_2O . Vanligvis foretrekkes det å tørke hydrogenstrømmen som innføres i hydrocarbonomvandlingssonen ned til et nivå på omkring 10 volum p.p.m. av vann eller mindre. Dette kan utføres ved å bringe hydrogenstrømmen i kontakt med et egnet tørkemiddel slik som ovenfor beskrevet.

I en reformingsprosess, føres den utgående strøm fra reformingssonen og gjennom et kjølemedium til en separasjonssone, vanligvis holdt ved fra ca. 4°C til 38°C hvor en hydrogenrik gass separeres fra et høy-octanvæskeprodukt, vanligvis angitt som et reformat. Det er fordelaktig at minst en del av den hydrogenrike gass føres fra separasjonssonen og gjennom en adsorpsjonssone inneholdende en adsorbent som er selektiv overfor vann. Den resulterende, hovedsakelig vannfri hydrogenstrøm resirkuleres deretter gjennom egnede kompresjonsanordninger tilbake til reformingssonen. Væskefasen fra separasjonssonen føres deretter videre og behandles i et fraksjonerings-system for å justere butankonsentrasjonen og kontrollere flyktighetsgraden til det resulterende reformat.

Betingelsene under de tallrike hydrocarbonomvandlingsprosesser ifølge foreliggende oppfinnelse er slike som vanligvis benyttes ved den bestemte reaksjon, eller kombinasjon av reaksjoner. For eksempel omfatter alkylaromatisk- og paraffinisomerisering følgende betingelser: en temperatur på ca. 0°C til ca. 538°C , og fortrinnsvis ca. 24°C til ca. 316°C , et trykk på fra atmosfærisk trykk til omkring 100 atmosfærer, et molforhold mellom hydrogen/hydrocarbon på fra ca. 0,5:1 til ca. 20:1, og væskeromhastighet pr. time "liquid hourly space velocity" (LHSV) (beregnet som væskevolum av utgangsmaterialet i kontakt med katalysatoren pr. time dividert på volumet av om-dannelsessone som inneholder katalysator) på fra ca. 0,2 til 10,0. Katalysatoren inneholder fortrinnsvis 1,0-5,0 vekt% halogen. Dehydrogeneringsbetingelser omfatter: en temperatur på fra ca. 371°C til ca. 677°C , et trykk på ca. 0,1 til ca. 10 atmosfærer, en LHSV på fra omkring 1 til 40, og hydrogen-hydrocarbonforhold på fra omkring 1:1 til 20:1.

Hydrocrackingbetingelser omfatter: et trykk fra ca. 34 til ca. 204 atm, en temperatur på fra ca. 204°C til ca. 482°C , en LHSV på fra ca. 0,1 til 10, og en hydrogensirkulasjonshastighet på fra ca. 178 til 1780 standard kubikkmeter pr. kiloliter (m^3/kl). Katalysatoren inneholder fortrinnsvis 1,0-5,0 vekt% halogen.

I en reformingsprosess ifølge oppfinnelsen, er det benyttede trykk valgt innen et område på fra 3,4 atm. gauge til 23,8 atm. gauge. Katalysatoren inneholder 0,5-3,5 vekt%, fortrinnsvis 0,6-1,2 vekt% halogen. En enkelt fordel ved reformingsprosessen ifølge foreliggende oppfinnelse er at den tillater stabile behandlinger ved lavere trykk enn de som hittil er blitt benyttet ved såkalte

"kontinuerlige" reformingssystemer (d.v.s. reforming i perioder på omkring 5,25 til omkring 70 eller mer kiloliter utgangsmateriale pr. kilogram katalysator uten regenerering). Med andre ord er det mulig å drive et kontinuerlig reformingssystem ved lavere trykk (d.v.s. 3,4 til 23,8 atm. ved omlag samme eller lengre levetid av katalysatoren for regenerering, hvilket hittil med konvensjonelle katalysatorer er blitt utført ved høyere trykk (d.v.s. 27,2 til 40,8 atm. gauge).

Likeledes er den nødvendige temperatur for reforming generelt sett lavere enn den som er nødvendig ved tilsvarende reformingsbehandling hvor det benyttes en høy-kvalitets katalysator, av kjent type. Dette særmerkte og gunstige trekk ved den foreliggende oppfinnelse er en konsekvens av katalysatorens selektivitet for de octan-oppgradningsreaksjoner som fortrinnsvis frembringes i en vanlig reformingsprosess. Ved en reformingsprosess ifølge oppfinnelsen kreves det en temperatur innen et område fra ca. 427°C til ca. 593°C, fortrinnsvis fra ca. 482°C til ca. 566°C. Valget av starttemperatur innen dette vide område foretas først og fremst på grunnlag av det ønskede octantall til produktreformatet, idet det tas i betraktning utgangsmaterialet og katalysatorens egenskaper. Temperaturen økes deretter sakte under prosessens gang for å kompensere for den uunngåelige deaktivering som finner sted, for å sikre et konstant octanprodukt. Et fordelaktig trekk ved oppfinnelsen er at hastigheten med hvilken temperaturen må økes for å opprettholde et konstant produkt, er vesentlig lavere under anvendelse av den nye katalysator enn ved anvendelse av en høy-kvalitets reformingskatalysator som er tilvirket på eksakt samme måte, men som ikke inneholder en germaniumforbindelse. Videre er tapet av C₅-utbyttet vesentlig lavere ved foreliggende fremgangsmåte enn ved anvendelse av en høy-kvalitets reformingskatalysator av kjent type. I tillegg er hydrogenproduksjonen vesentlig høyere.

Ved reforming ifølge oppfinnelsen innføres tilstrekkelig hydrogen til å tilveiebringe en mengde på ca. 2,0 til ca. 20 mol hydrogen pr. mol hydrocarbon i reformingssonen, med meget gunstige resultater oppnådd når ca. 5 til ca. 10 mol hydrogen suppleres pr. mol hydrocarbon. Likeledes velges ved reforming et LHSV innen et område på fra ca. 0,1 til ca. 10,0 fortrinnsvis innen et område fra ca. 1,0 til ca. 5,0. En ytterligere fordel ved foreliggende oppfinnelse er at det ved samme strenghetsgrad kan arbeides ved høyere LHSV

enn det som normalt kan anvendes ved stabile, kontinuerlige reformingsprosesser ved anvendelse av en høy-kvalitets reformingskatalysator av kjent type. Dette er av betydelig økonomisk betydning fordi det tillater drift av en kontinuerlig reformingsprosess ved det samme gjennomstrømningsnivå med mindre katalysatorinnhold enn det som hittil er benyttet med konvensjonelle reformingskatalysatorer uten nedsettelse av katalysatorens levetid for regenerering.

De følgende eksempler er gitt for ytterligere å illustrere oppfinnelsen.

Eksempel 1

En katalysator inneholdende 0,375 vekt% platina, 0,25 vekt% germanium og 0,85 vekt% klor, beregnet på elementbasis, på en bærer bestående av aluminiumoxydkuler med diameter 1,6 mm, fremstilt som beskrevet i norsk patentsøknad nr. 2025/70, ble sammenlignet med en reformingskatalysator av teknikkens stand som inneholdt platina som den eneste hydrogenerings-dehydrogeneringsforbindelse. Sammenligningskatalysatoren var en kombinasjon av platina og klor med et gamma-aluminiumoxyd-bærmateriale, og som inneholdt, på elementbasis, 0,75 vekt% platina og 0,85 vekt% klor.

De to katalysatorer ble deretter, hver for seg, utsatt for en "high-stress" vurderingstest beregnet på å bestemme deres relative aktivitet og selektivitet ved reforming av et bensin-utgangsmateriale. I alle forsøk ble samme utgangsmateriale benyttet, med karakteristika som angitt i tabell I. Disse forsøk ble foretatt under hovedsakelig vann-frie forhold med eneste kilde av vann, de 5,9 vekt% p.p.m. som forelå i utgangsmaterialet.

Tabell I -- Analyser av tung Kuwait nafta

Spesifikk vekt ved 15,6°C	0,7374
Begynnelseskokepunkt, °C	84
10% kokepunkt, °C	96
50% " , °C	124
90% " , °C	161
Sluttkokepunkt, °C	182
Svovel, vekt. p.p.m.	0,5
Nitrogen, vekt. p.p.m.	0,1

Tabell I forts.

Aromater, vol%	8
Paraffiner, vol%	71
Nafthener, vol%	21
Vann, p.p.m.	5,9
Octantall, F-1 klar (ASTM D908-65)	40,0

Denne prøve var spesielt beregnet på å bestemme innen en meget kort tidsperiode om katalysatoren som ble vurdert hadde gode egenskaper i en reformingsprosess, eller ikke. Den bestod av seks perioder omfattende en seks timers stabiliseringsperiode ("line-out") fulgt av en 10 timers testperiode ved konstant temperatur, i løpet av hvilken tid et C_5^{+} -produkt ble oppsamlet. Forsøket ble utført i et reformingsanlegg i laboratorieskala omfattende en reaktor inneholdende katalysatoren, en hydrogenseparasjonssone, en debutaniseringskolonne, og egnet varmeelement, pumpe og kondenseringsanordning.

I laboratorieprøveenheten ble hydrogensirkulasjonsstrømmen og utgangsmaterialet blandet og varmet til den ønskede omdannelses-temperatur. Blandingen ble deretter ført nedstrøms gjennom en reaktor inneholdende katalysatoren i stasjonært skikt. Effluentstrømmen ble tatt ut fra bunnen av reaktoren, kjølt til omkring 13°C og ført til separasjonssonen hvori en hydrogenrik gassfase ble separert fra en væskefase. En del av gassfasen ble kontinuerlig ført gjennom en natriumskrubber med stort overflateareal, og den resulterende hovedsakelig vann-fri hydrogenstrøm ble resirkulert til reaktoren for å supplere hydrogen til reaksjonen, idet overskuddet av hva som var nødvendig for å opprettholde anleggstrykket, ble gjenvunnet som overskudd separatorgass. Væskefasen som ble meddrevet fra separasjonssonen ble ført til en debutaniseringskolonne hvor de lette produkter ble tatt ut ved kolonnens topp, mens en C_5^{+} -reformstrøm ble gjenvunnet som bunnprodukter.

De betingelser som ble benyttet ved denne test var: en konstant temperatur på omkring 517°C for de første tre perioder fulgt av en konstant temperatur på omkring 536°C for de siste tre perioder, en LHSV på ca. 3,0 et utløpstrykk på reaktoren på 6,8 atm. gauge, og et molforhold mellom hydrogen og hydrocarbon ved innløpet til reaktoren på 10:1.

Disse to-temperaturtester er beregnet på raskt og effektivt

å fremskaffe to punkter på octan-utbyttekurven for den bestemte katalysator. De benyttede betingelser er valgt på grunnlag av den erfaring man har for å oppnå maksimal mengde informasjon om katalysatorens evne til å besvare en meget hard behandling.

Resultater av de separate tester er oppført for hver testperiode i tabell II i rubrikker for inngangstemperatur til reaktor i °C, netto overskudd separatorgass i standard m³ pr. kiloliter av utgangsmaterialet (m³/kl), debutanisatoroverløpsgass i de samme enheter, forholdet mellom butanisatorgassutbytte og det totale gassutbytte, og F-1 klar octantall.

I tillegg ble de respektive katalysatorer analysert over carboninnholdet etter testens avslutning. Resultatene viste at ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen inneholdt katalysatoren 2,45 vekt% carbon, hvilket var i sterk kontrast til de 4,17 vekt% carbon som ble funnet på sammenligningskatalysatoren. Disse resultater vitner om ennå en fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, nemlig katalysatorens evne til å undertrykke avleiringshastigheten av carbonaktige materialer på denne under reformingsreaksjonen.

Tabell II -- Resultater fra aksellererte reformingstester

Periode nr.	T, °C	Nettoover- skudd sepa- ratorgass m ³ /kl	Debutani- satorgass m ³ /kl	Debutani- satorgass/ totalt gass- utbytte	Octantall F-1 klar
Katalysator inneholdende -- 0,375 vekt% Pt, 0,25 vekt% Ge, og 0,85 vekt% Cl					
1	517	268	9,44	0,034	96,3
2	517	265	8,19	0,030	95,1
3	517	262	8,36	0,031	95,0
4	536	304	9,08	0,029	98,6
5	536	294	9,08	0,030	98,5
6	536	292	8,72	0,029	98,2
Sammenligningskatalysator inneholdende - - 0,75 vekt% Pt og 0,85 vekt% Cl					
1	517	232	11,72	0,048	91,4
2	517	222	11,20	0,049	89,5
3	517	214	11,72	0,052	88,9
4	536	246	14,60	0,056	94,0
5	536	240	15,30	0,060	93,3
6	536	234	15,49	0,062	92,3

Ifølge tabell II, er det vist at effekten av germaniumforbindelsen i katalysatoren hovedsakelig er en aktivering av platina-metallforbindelsen slik at det er mulig å nytte en katalysator med

mindre platina, men som overgår en katalysator som inneholder vesentlig større mengder platina. Den anvendte katalysator ifølge oppfinnelsen er meget bedre enn den kjente katalysator, både med hensyn til aktivitet og stabilitet. Som det tidligere ble fremhevet er octantallet til reformatet som dannes ved de samme betingelser et godt mål for en reformingskatalysators aktivitet. På basis av dette, var den anvendte katalysator ifølge oppfinnelsen mer aktiv enn katalysatoren ifølge teknikkens stand, ved begge temperaturbetingelser. Aktiviteten må sees i sammenheng med selektiviteten for å demonstrere overlegenhet. Selektiviteten måles direkte ved C_5^+ -utbytte, og indirekte ved separatorgassutbytte, som er grovt regnet proporsjonalt med netto hydrogenutbyttet, som i sin tur er et produkt av de foretrukne kvalitetsforbedrende reaksjoner, og også ved debutanisatorgassutbyttet som er et grovt mål for uønsket hydrocracking og som skulle bli forminsket av en mer selektiv katalysator. Ved igjen å referere til data i tabell II og bruke selektivitetskriteriene, kan det fastslås at den anvendte katalysator ifølge oppfinnelsen er materielt sett mer selektiv enn sammenligningskatalysatoren.

På grunnlag av disse fakta, er det klart at germanium er en effektiv og vesentlig aktivator for en platinametallreformingskatalysator.

Eksempel 2

For å sammenligne stabilitetskarakteristikaene til den katalysator som anvendes ifølge oppfinnelsen med sammenligningskatalysatoren, ble en annen sammenligningstest utført. Denne test var beregnet på å måle, på en aksellerert basis, stabilitetskarakteristikaen til katalysatoren ved meget strenge reformingsbetingelser. Sammensetningen til de benyttede katalysatorer var identiske med de som ble beskrevet i eksempel 1.

Testen bestod av seks perioder på 24 timer ved en 12 timers stabiliseringsperiode som ble fulgt av en 12 timers testperiode. De benyttede betingelser var: et reaktor-utløpstrykk på 6,8 atm. gauge, en LHSV på 1,5, et hydrogen/hydrocarbonmolforhold på ca. 8:1, og en reaktor-innløpstemperatur som ble kontinuerlig justert gjennom testen for å tilveiebringe og opprettholde et C_5^+ -reformat-octantall på 102 F-1 klar. Dette er eksepsjonelt strenge betingelser.

Det benyttede reformingsanlegg var identisk med det som er

128407

14

beskrevet i eksempel 1.

Resultatene av sammenligningstestene er oppført i tabell III i rubrikker for nødvendig temperatur for å danne "målactan", C_5^+ - utbytte, og debutanisatorgass og nettooverskudd separatorgass-utbytte.

Tabell III - Resultater av meget hard stabilitetstest

Peri- ode nr.	T, °C	C_5^+ , vol% utbytte	Netto overskudd separatorgass m ³ /kl	Debutanisator- gass m ³ /kl
---------------------	-------	---------------------------	--	--

Katalysator inneholdende -- 0,375 vekt% Pt, 0,25 vekt% Ge og 0,85 vekt% Cl

1	518	77,6	309	10,70
2	523	76,9	303	11,58
3	527	77,2	318	11,72
4	530	77,6	318	11,20
5	532	76,4	314	12,10
6	534	77,0	316	12,10

Sammenligningskatalysator - - 0,75 vekt% Pt og 0,85 vekt% Cl

1	526	69,4	322	19,58
2	534	69,9	314	19,01
3	550	69,8	309	19,74
4	563	62,5	303	27,40
5	595	-	288	42,10
6	-	-	-	-

Ifølge tabell III fremgår det at den katalysator som anvendes ifølge oppfinnelsen er vesentlig mer stabil enn sammenligningskatalysatoren under de anvendte betingelser. Denne stabilitets-egenskap er beviselig både når det gjelder temperaturstabilitet og utbyttestabilitet. Enda mer overraskende er det at C_5^+ - utbyttet er større. Derfor viser denne aksellererte stabilitetstest ytterligere den synergistiske effekt germaniumforbindelsen har på den platina-holdige katalysator.

Eksempel 3

For å studere den katalysator som anvendes ifølge oppfinnelsen ved varierende forhold i en reformingsprosess, ble en prøve av katalysatoren utsatt for en fire-perioders test hvori trykket, LHSV, og omdannelsestemperaturen ble variert for å demonstrere katalysatorens svar på forandringer i trykk, og forandringer i romhastigheten.

Etter en innkjøringsperiode på 12 timer, ble en fire-perioders

utført. Testperioden var av 10 timers varighet, fulgt av en 10 timers stabiliseringsperiode, og de benyttede betingelser i hver periode var følgende: i første periode var trykket 34 atm., LHSV var 1,5 og omdannelsestemperaturen 524°C, i andre periode var trykket 20,4 atm., LHSV lik 1,5 og temperaturen 524°C, i den tredje periode var trykket 20,4 atm., LHSV lik 3,0 og omdannelses-temperaturen 549°C og i sluttperioden var trykket 6,8 atm., LHSV lik 3,0 og temperaturen 566°C.

Resultatene av dette forsøk og tilsvarende forsøk med sammenligningskatalysatoren er oppført i tabell IV i rubrikker for octantallet til C₅⁺- produktet, debutanisatorgass i m³/kl, netto overskudd separatorgass i m³/kl, og forholdet mellom debutanisatorgass/totalgass.

Tabell IV - Resultater av kondisjonsstudium

Periode nr.	T, °C	LHSV	Trykk, atm. gauge	Debut.gass/ Total gass	O.T., F-1 klar	Debut.gass m ³ /kl	Netto overskudd Separator m ³ /kl
Katalysator inneholdende - 0,375 vekt% Pt, 0,25 vekt% Ge, 0,85 vekt% Cl							
1	524	1,5	34,0	0,336	98,9	79,6	157
2	524	1,5	20,4	0,164	100,0	42,7	218
3	549	3,0	20,4	0,145	100,0	39,2	232
4	566	3,0	6,8	0,028	102,0	9,3	323
Sammenligningskatalysator inneholdende 0,75 vekt% Pt og 0,85 vekt% Cl							
1	524	1,5	34,0	0,282	98,9	68,9	175
2	524	1,5	20,4	0,151	98,8	40,1	225
3	549	3,0	20,4	0,155	97,9	39,7	218
4	566	3,0	6,8	0,087	94,9	21,2	222

Fra tabell IV fremgår det at den anvendte katalysator ifølge oppfinnelsen har meget høy yteevne ved de benyttede lav-trykksforhold. Disse resultater står i skarp kontrast til den vanligvis dårlige yteevne til alle platina-holdige kontrollkatalysatorer.

Ifølge oppfinnelsen oppnås det med katalysatoren optimal yteevne ved et trykk på fra 3,4 til 23,8 atm. Denne enestående yteevne ved dette lav-trykksområde er ikke parallelt med øket yteevne ved høytrykksbetingelser, og dette svar på lav-trykksbetingelser er en av de enkelte og totalt uventede fordeler som er tilknyttet fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved omdannelse av hydrocarboner ved hvilken disse ved forhøyet temperatur og trykk, og i nærvær av hydrogen, bringes i kontakt med en katalysator omfattende fra 0,01 til 2,0 vekt% av et platinagruppermetall, fra 0,01 til 5,0 vekt% germanium, beregnet som elementært metall på basis av den ferdige katalysator, og en halogenforbindelse, fortrinnsvis klor eller fluor, innarbeidet i et porøst bærer materiale, fortrinnsvis aluminiumoxyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvori hovedsakelig alt av platinagruppermetallet foreligger som elementært metall, og hovedsakelig alt av germaniumforbindelsen foreligger i en oxydasjonstilstand over det elementære metalls tilstand, at halogenforbindelsen utgjør 0,5-10 vekt% beregnet på elementbasis av den ferdige katalysator, og at det i katalysatoren eventuelt er innarbeidet fra 0,05-0,5 vekt% svovel, beregnet på elementbasis av den ferdige katalysator.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator inneholdende som platina-gruppermetall platina, og som germaniumforbindelse germaniumoxyd og/eller germaniumsulfid.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1-2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvor platinagruppermetallet, germaniumforbindelsen og det porøse bærer materiale er slik sammensatt at atomforholdet mellom germanium og platinagruppermetallet er innen området 0:1 til 5:1.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at et utgangsmateriale rikt på C_4 - C_8 normale paraffiner eller et alkylaromatisk hydrocarbon bringes i kontakt med katalysatoren, som fortrinnsvis inneholder 1,0-5,0 vekt% halogen, ved en temperatur innen området $0-538^{\circ}\text{C}$, et trykk innen et område fra atmosfæretrykk til 100 atmosfærer, en væskeromshastighet pr. time innen området 0,2-10,0, og et hydrogen/hydrocarbonmolforhold innen området 0,1:1 til 20:1.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at en hydrocarbonfraksjon i bensinkokeområdet, under hovedsakelig vannfrie betingelser bringes i kontakt med katalysatoren, som inneholder fra 0,5-3,5 vekt%, fortrinnsvis fra 0,6-1,2 vekt% halogen, ved en temperatur innen området $427-593^{\circ}\text{C}$, et trykk innen området 3,4-23,8 atm., en væskeromshastighet pr. time innen området 0,1 til 10,0, og et hydrogen/hydrocarbonmolforhold innen området 1:1 til 20:1.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at et utgangsmateriale valgt fra gassolje og en cyklusolje bringes i kontakt med katalysatoren, som fortrinnsvis inneholder 1,0-5,0 vekt% halogen, ved en temperatur innen området $204-482^{\circ}\text{C}$, et trykk innen området 34-204 atm., en væskeromshastighet innen området 0,1-10, og en hydrogensirkulasjonshastighet på fra 178-1780 standard kubikkmeter pr. kiloliter utgangsmateriale.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 903773