



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **174495**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ B 01 J 29/38**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	882855	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	28.06.88	søknadsnummer	
(24) Løpedag	28.06.88	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	30.12.88	(30) Prioritet	29.06.87, US, 67920
(44) Utlegningsdato	07.02.94		

(71) Patentsøker	Chevron Research Company, 555 Market Street, San Francisco, CA 94105, US
(72) Oppfinner	Donald H. Mohr, Albany, CA, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte for å redispergere platina på en katalysator som omfatter platina, L-zeolitt og et uorganisk oxydbindemiddel**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Platina på en katalysator som omfatter platina, L-zeolitt og et uorganisk oxydbindemiddel, redispergeres. Katalysatoren oxykloreres under oxyklorerende betingelser, blir i et spyletrinn kontaktet med en inert gass og blir i et reduksjonstrinn kontaktet med tørt hydrogen.

Oppfinnelsens område

Den foreliggende oppfinnelse angår regenerering av forurensede katalysatorer, og den angår mer spesielt regenerering av zeolittkatalysatorer med store porer.

Oppfinnelsens bakgrunn

Den nedenfor beskrevne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å regenerere zeolittkatalysatorer med store porer og med et metall fra gruppe VIII og anvendt for reforming av petroleumsråmaterialer. I løpet av de siste få år er slike katalysatorer blitt gjenstand for betydelig interesse hovedsakelig på grunn av deres overraskende høye selektivitet for dehydrocyclisering av parafiner for fremstilling av aromater ved reforming under lave trykkbetingelser. Det har imidlertid også vist seg at slike katalysatorer er følsomme overfor visse typer av forurensning. Det foreligger derfor et sterkt behov for en regenereringsmetode for disse katalysatorer.

Under reforming blir vanlige katalysatorer deaktivert ved forandringer i den fysikalske tilstand for det katalytiske metall og på grunn av ansamling av carbonholdig materiale (som koks) på katalysatoroverflaten. Når deaktivering finner sted, er det vanlig praksis å regenerere katalysatoren. I US patent nr. 3496096 (Kluksdahl) er en katalysatorregenereringsmetode for en platina/rheniumkatalysator beskrevet. Metoden innbefatter tre trinn. I det første trinn bringes katalysatoren i kontakt med en oxygenholdig gass ved en temperatur av under 427°C, hvorved koks brennes vekk fra katalysatoroverflaten. I det annet trinn blir katalysatoren igjen kontaktet med en gass som inneholder oxygen og et halogenid, men denne gang er temperaturen mellom 427 og 482°C. I sluttrinnet blir katalysatoren kontaktet med en gass med høyere oxygenkonsentrasjon og halogenid, men ved en temperatur over 482°C. Den regenererte katalysator blir derefter kontaktet med en gass som inneholder hydrogen, for å redusere valenstilstandene for det oxyderte platina og rhenium. Regenereringsmetoder slike som denne er innen det angjeldende tekniske område blitt kjent som oxyklorer-

ingsmetoder (se også US patent nr. 3776649 til Moravec et al. som beskriver en lignende metode for å fjerne koks). Ett av deres formål er å redispergere platinaagglomerater som dannes under reforming eller koksbrandningen.

I US patent nr. 4493901 til Bernard et al. er en regenereringsmetode for en med koks deaktivert zeolittreformingskatalysator beskrevet. Patentinnehaverne anvender et hydratiseringstrinn etterfulgt av en koksbrandning og et oxykloreringstrinn. Hydratiseringstrinnet utføres mens katalysatoren kontaktes med kald luft etter oxykloreringsstrinnet. Patentinnehaverne tilsetter ca. 10 vekt% vann til kjøleluften.

I europeisk patentsøknad 0142352 (publikasjonsnummer) er en regenereringsmetode for deaktiverte L-zeolittkatalysatorer beskrevet. Den deaktivering som den beskrevne metode skal ta hånd om, forårsakes av koksavsetning og platinaagglomerering. Ifølge den europeiske patentsøknad anvendes et koksbrandningstrinn og et oxykloreringstrinn. Når imidlertid redispergeringsmetodene som er angitt i den europeiske patentsøknad forsøkes i forbindelse med katalysatorer som har et bindemiddel, som siliciumdioxid eller alumina, blir den regenererte katalysators aktivitet vesentlig lavere enn for den ferske katalysator.

Svovel kan også forårsake katalysatordeaktivering. Dette er et spesielt problem for zeolittkatalysatorer med store porer og med et metall fra gruppe VIII, se US patent nr. 4456527 til Buss et al.

Det foreligger derfor fremdeles behov for en metode som kan gjenopprette aktiviteten til zeolittiske katalysatorer med store porer og med et uorganisk bindemiddel og som er blitt helt eller delvis deaktivert på grunn av dannelse av platinagglomerater. Dette behov er nu blitt tilfredsstilt ved den foreliggende oppfinnelse som er oppsummert og detaljert beskrevet nedenfor.

Oppsummering av oppfinnelsen

I henhold til den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for redispergering av platina på

en katalysator som omfatter platina, L-zeolitt og et uorganisk oxydbindemiddel som fortrinnsvis er valgt fra gruppen bestående av leirer, siliciumdioxyd, aluminiumoxyd eller siliciumdioxyd-aluminiumoxyd, og fremgangsmåten er særpreget ved at (a) katalysatoren oxyklorerer under oxyklorerende betingelser ved at katalysatoren blir kontaktet med en gass som omfatter 0,1-21% oxygen, 0,1-10% vann og en effektiv mengde av kloratomer for å få et forhold mellom klor og platina av mellom 4:1 og 1000:1, (b) katalysatoren blir kontaktet med en inert gass, og (c) katalysatoren blir kontaktet med tørt hydrogen.

Hydrogenstrømmen inneholder fortrinnsvis under 1000 ppm vann, mer foretrukket under 500 ppm vann, og mest foretrukket under 100 ppm vann. Det foretrekkes også at den inerte gass er nitrogen og at dette fortrinnsvis kontakter katalysatoren i en tid mellom 10 minutter og 1,5 time.

Fremgangsmåten omfatter mer foretrukket at

(a) katalysatoren kontaktes under oxyklorerende betingelser med en gass som omfatter 1-21% oxygen, 1-4% vann og en effektiv mengde kloratomer for å oppnå et forhold klor: platina av mellom 4:1 og 1000:1,

(b) katalysatoren kontaktes med en gass som omfatter nitrogen, i en tid mellom 10 minutter og 1,5 time, ved en gasstrømningshastighet av mellom 150 og 1500 GHSV og ved en temperatur mellom 454 og 510°C, og

(c) katalysatoren kontaktes med en gass som omfatter hydrogen som har under 1000 ppm vann, ved en temperatur mellom 427 og 510°C og en gashastighet mellom 150 og 1500 GHSV.

Blant andre faktorer er den foreliggende oppfinnelse basert på den nye erkjennelse at en katalysator med et metall fra gruppe VIII, et uorganisk oxydbindemiddel og L-zeolitt kan regenereres til en uventet høy aktivitet ved å anvende forholdsvis lite kraftige betingelser under prosessens reduksjonstrinn. Fortrinnsvis innbefatter de mindre kraftige betingelser anvendelse av forholdsvis lavere temperatur under reduksjonstrinnet enn hva som er

typisk for kjente fremgangsmåter, og også anvendelse av i
 • det vesentlige tørt hydrogen i dette trinn. Det har des-
 uten ifølge oppfinnelsen vist seg at høyere aktivitet kan
 oppnås dersom spylingstiden med inert gass begrenses under
 prosessen.

5 Gasstrømningshastigheter er også en viktig faktor for
 den foreliggende katalysatorregenereringsprosess. Det har
 ifølge oppfinnelsen vist seg at gasstrømningshastigheten
 i trinnene (a), (b) og (c) for den foreliggende fremgangs-
 måte bør holdes på et forholdsvis høyt nivå for å oppnå
 10 regenerering av katalysatoren til høy aktivitet. Dersom
 strømningshastigheten minskes for trinn (a), (b) eller (c),
 blir eksponeringstiden fortrinnsvis øket for å oppnå den
 høye aktivitet ved regenerering.

15 Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

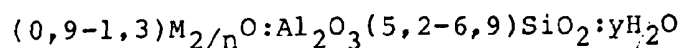
Den nedenstående omtale er en mer detaljert beskrivelse
 av den foreliggende oppfinnelse.

Monofunksjonelle zeolittkatalysatorer store porer

20 Som forklart under avsnittet Oppsummering av opp-
 finnelsen utgjør den foreliggende oppfinnelse en metode for
 å regenerere zeolittkatalysatorer med store porer. Her-
 efter vil zeolittkatalysatorene med store porer ganske
 enkelt bli betegnet som "katalysatorer". Disse katalysatorer
 25 omfatter generelt L-zeolitt med store porer, og platina og
 zeolitten inneholder fortrinnsvis også et metall fra gruppe IA
 eller gruppe IIA.

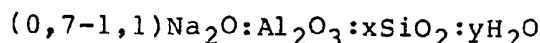
Zeolitter med store porer er definert som zeolitter
 med en effektiv porediameter mellom 6 og 15 Å. Blant zeolittene
 30 med store porer som har vist seg å kunne anvendes ved utfør-
 elsen av den foreliggende fremgangsmåte, er zeolitt av type L
 med tilsynelatende porestørrelser av størrelsesordene fra 7
 til 9 Å.

35 Et materiale av L-zeolitttypen, uttrykt ved molforhold
 mellom oxyder, kan representeres som følger:



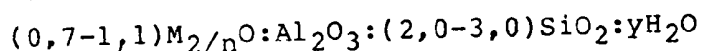
hvor M betegner et kation, n betegner valensen for M og y kan ha en hvilken som helst verdi fra 0 til 9. Zeolitt L, dens røntgendiffraksjonsmønstre, dens egenskaper og fremgangsmåten for fremstilling av denne er detaljert beskrevet i US patent nr. 3216789. Den virkelige formel kan variere uten å forandre den krystallinske struktur. For eksempel kan molforholdet mellom silicium og aluminium (Si/Al) variere fra 1,5 til 3,5.

Den kjemiske formel for zeolitt Y uttrykt ved mol oxyder, kan skrives som følger:



hvor x har en verdi mellom 3 og 6 og y kan ha en verdi opp til ca. 9. Zeolitt Y har et karakteristisk røntgendiffraksjonsmønster som kan anvendes sammen med den ovenstående formel for identifikasjon. Zeolitt Y er mer detaljert beskrevet i US patent nr. 3130007, og i dette patent er en zeolitt beskrevet som kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse.

Zeolitt X er en syntetisk, krystallinsk, zeolittisk molekylsil som kan representeres ved formelen



hvor M betegner et metall, spesielt alkali- og jordalkalimetaller, n betegner valensen for M, og y kan ha en hvilken som helst verdi opp til ca. 8 i avhengighet av identiteten for M og den krystallinske zeolitts hydratiseringsgrad. Zeolitt X, dens røntgendiffraksjonsmønster, dens egenskaper og fremgangsmåten for fremstilling av denne er detaljert beskrevet i US patent nr. 2882244, og i dette er derfor en zeolitt beskrevet som kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende oppfinnelse.

Disse zeolitter inneholder utbyttbare kationer. Vanlige kationer som er nyttige for katalysatorer i henhold til den foreliggende oppfinnelse, er innen gruppene IA (alkalimetaller) og IIA (jordalkalimetaller). Når gruppe IA-alkalimetaller anvendes, er natrium, kalium, lithium,

rubidium eller cesium foretrukne. Når gruppe IIA jordalkalimetaller anvendes, er barium, kalsium eller strontium foretrukne. Jordalkalimetallet kan innarbeides i zeolitten ved syntese, impregnering eller ionebytting.

Ved den foreliggende regenereringsprosess er det av viktighet at katalysatoren ifølge oppfinnelsen inneholder ett eller flere metaller fra gruppe VIII, f.eks. ruthenium, rhodium, palladium, iridium eller platina. De foretrukne metaller fra gruppe VIII er iridium, palladium og spesielt platina (når henvisning gjøres til et spesifikt metall fra gruppe VIII, som platina, i denne beskrivelse blir dette anvendt som representant for gruppen). De foretrukne prosenter av platina i katalysatoren er mellom 0,1 og 5%, idet den nedre grense overensstemmer med den minimumskatalysatoraktivitet som er av praktisk betydning, mens den øvre grense grovt overensstemmer med den maksimalt mulige platinautnyttelse.

Metaller fra gruppe VIII innføres i zeolitten med store porer under syntese, impregnering eller bytting i en vandig oppløsning av et egnet salt. Dersom det er ønskelig å innføre to metaller fra gruppe VIII i zeolitten med store porer, kan operasjonen utføres samtidig eller sekvensielt.

Som et eksempel kan platina innføres ved impregnering av zeolitten med store porer med en vandig oppløsning av tetramminplatina (II)-nitrat $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, tetramminplatina (II)-klorid $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, eller dinitrodiaminoplatina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]$. Ved en ionebytteprosess kan platina innføres ved å anvende kationiske platinakomplekser, som tetramminplatina (II)-nitrat.

Nærværet av et bindemiddel er viktig for den foreliggende fremgangsmåte. Et uorganisk oxyd anvendes som en grunnmasse for å binde zeolitten med store porer. Dette bindemiddel kan være et naturlig eller et syntetisk fremstilt uorganisk oxyd eller en kombinasjon av uorganiske oxyder. Typiske uorganiske oxydbindemidler som kan anvendes, innbefatter leirer, alumina, siliciumdioxyd eller blandinger derav. Foretrukne bindemidler er alumina, siliciumdioxyd eller blandinger derav. Sure steder på bindemidlet blir

fortrinnsvis byttet med kationer som ikke gir sterk surhet (som natrium, kalium, rubidium, cesium, kalsium, strontium eller barium).

Efter at det ønskede metall eller de ønskede metaller er blitt innført, bør katalysatoren kalsineres i luft og derefter reduseres i hydrogen. Katalysatoren kan ha en begrenset vandig impregneringstid og kan også kalsineres i en damp-luftblanding, som spesifisert i US patent nr. 4608356 til Buss et al. På dette stadium er den klar for anvendelse for dehydrosykliseringsprosessen.

Den foreliggende regenereringsprosess kan anvendes for katalysatorer i form av ekstrudater, piller, pellets, granulater, brutte fragmenter eller forskjellige andre spesielle former. Katalysatorene kan bli deaktivert i et hvilket som helst av de vanlige typer av utstyr som anvendes for katalytisk reforming.

Svovel- og koksforurensning

Den foreliggende regenereringsprosess er nødvendig på grunn av platinaagglomerering som er en typisk konsekvens av forskjellige typer av forurensning, for eksempel svovel- og koksforurensning.

Disse katalysatorers svovelømfintlighet er kjent fra US patent nr. 4456527 til Buss et al. Sveovelforurensning senker hurtig den katalytiske aktivitet for reformingreaksjoner. For å fjerne svovel er forskjellige metoder blitt utviklet, se for eksempel US patentsøknad nr. 944403 som herved er inkorporert ved henvisning til denne i sin helhet.

Koks kan også forurense og deaktivere katalysatoren og kan generelt beskrives som et forventet resultat av reformingprosessen. Hydrocarboner kommer i kontakt med katalysatoren og blir dehydrogenert, og enkelte i en slik grad at bare koks blir tilbake på katalysatoren. Etterhvert som tiden går, tvinger koksavsetningen frem en regulering av prosessbetingelsene for å opprettholde et visst tilsett octantall.

Det kommer imidlertid en tid da prosessbetingelsene ikke lenger kan reguleres for å kompensere for koksavsetning

(svært likt svovelforurensning). Det er på dette stadium at katalysatoren må regenereres for å gjenopprette dens aktivitet.

5 Svovel- og koks fjernelse

Koks- og svovelfjernelsesprosesser blir typisk anvendt før den foreliggende regenereringsprosess. Denne fjernelse innbefatter i det minste en eller annen type av oxydasjon. Når svovel fjernes på den måte som er beskrevet i US patent-søknad nr. 944403, blir platinapartiklene med hensikt om-
10 dannet til store agglomerater. I denne form er katalysatoren fullstendig uaktiv for reforming. Platinaet må derfor re-dispergeres for å gjenopprette katalysatorens katalytiske egenskaper.

15 Likeledes vil når koks fjernes fra katalysatoren ved oxydasjon, platinaagglomerater være tilbøyelige til å bli dannet dersom de ikke allerede er tilstede som et resultat av selve reformingsprosessen. Et oxydasjonstrinn anvendes typisk forut for den basiske oxydkloreringsprosess for å
20 brenne koks vekk fra katalysatoren. Et foretrukket eksempel er som følger: Katalysatoren blir fortrinnsvis kontaktet med en gass som inneholder mellom 0,1 og 2,0 volum% oxygen (for det foreliggende formål er gasskonsentrasjoner uttrykt som prosent av det samlede volum). Når mer enn 0,5% O₂ er
25 tilstede i gassen, bør forsiktighet utvises for å minimalisere katalysatortemperaturen inntil carbonnivået er blitt sterkt redusert. Nitrogen eller en annen inert gass er fortrinnsvis tilstede i en tilstrekkelig mengde til å utgjøre resten av gassen. Temperaturen er fortrinnsvis mellom 260 og
30 427°C. Gasstrømmen holdes fortrinnsvis mellom 150 og 5000 GHSV, mer foretrukket mellom 150 og 1500 GHSV. Trykket ligger fortrinnsvis innen området mellom 1 og 30 atmosfærer, mer foretrukket mellom 1 og 10 atmosfærer. Vann er foretrukket innen et område mellom 0% og 10%. Katalysatoren
35 blir oxydert inntil tilstrekkelig med koks er blitt fjernet. Tiden kan fortrinnsvis variere mellom 15 minutter og 10 timer, mer foretrukket mellom 30 minutter og 5 timer.

Efter koks- eller svovelfjernelse kan platina-agglomeratenes gjennomsnittsstørrelse variere fra 10 til

300 Å (avhengig av de anvendte betingelser til å fjerne koksen eller svovelet). Platinaagglomerater med denne størrelse må redistribueres over katalysatoren for å danne partikler som er mindre enn ca. 10 Å. Dette er nødvendig dersom katalysatoren skal ha en vesentlig aktivitet for aromatisering.

Oxyklorering

Den foreliggende regenereringsprosess byr på mulighet for å redispergere agglomerater av et metall fra gruppe VIII ved hjelp av en oxykloreringsmetode. Prinsipielt omfatter oxykloreringsmetoden kontaktering av katalysatoren med en oxygenholdig gass og en kloridholdig gass etterfulgt av nitrogenspyling og reduksjon. Metoden innbefatter tre trinn.

I det første trinn blir katalysatoren som har platinaagglomerater, kontaktet med en blanding av luft, vann og klorid eller kloratomer. Oxygen er tilstede i en konsentrasjon som er minst 0,1%, mer foretrukket mellom 1 og 21%, av det samlede gassvolum. Vann er tilstede innen området fra 0,1 til 10%, mer foretrukket fra 1 til 4%, og mest foretrukket fra 2 til 3%. Kloridet eller kloratomene er tilstede i en mengde som er tilstrekkelig til at det fås et forhold mellom klor- og platinaatomer av mellom 4:1 og 1000:1, mer foretrukket mellom 5:1 og 200:1, og mest foretrukket mellom 10:1 og 50:1. Eksempler på mulige klor- eller kloridforbindelser er: klorgass, organiske klorider som carbontetraklorid (CCl_4) eller hydrogenklorid (HCl). Temperaturen for det første trinn er fortrinnsvis mellom 427 og 599°C, fortrinnsvis mellom 482 og 538°C, og mest foretrukket mellom 496 og 524°C. Tiden for det første trinn er fortrinnsvis fra 1 til 24 timer, mer foretrukket fra 1 til 3 timer. Volumhastigheten eller romhastigheten er fortrinnsvis mellom 150 og 5000, mer foretrukket mellom 150 og 1500, GHSV ("gaseous hourly space velocity"). Trykket er fortrinnsvis mellom 1 og 30 atmosfærer, mer foretrukket mellom 1 og 10 atmosfærer.

I det annet trinn (også betegnet som en nitrogen-

spyling) blir katalysatoren fortrinnsvis kontaktet med en tørr inert gass, mer foretrukket nitrogen, i tilstrekkelig tid til å spyle katalysatorlaget fritt for oxygen. "Tørr" innebærer at gassen fortrinnsvis inneholder under 1000 ppm vann, mer foretrukket under 500 ppm vann, og mest foretrukket under 100 ppm vann. Dette nitrogenspyletrinn varer fortrinnsvis mellom 10 minutter og 1,5 time, mer foretrukket mellom 10 minutter og 1 time. Temperaturen er fortrinnsvis mellom 427 og 538°C, med foretrukket mellom 454 og 510°C, men mest foretrukket mellom 468 og 496°C. Gasshastighetene og -trykkene bør være innen de samme områder som i det første trinn.

I det tredje og endelige trinn (også betegnet som et hydrogenreduksjonstrinn) blir katalysatoren fortrinnsvis kontaktet med tørt hydrogen i tilstrekkelig tid til å redusere alt eksponert platina. "Tørr" betyr at gassen fortrinnsvis inneholder under 1000, mer foretrukket under 500, og mest foretrukket under 100, ppm vann. Denne tid er avhengig av hydrogenstrømmen og reduksjonstemperaturen. En kortere tid foretrekkes, basert på kommersielle avveininger, for eksempel fortrinnsvis under 5 timer eller mer foretrukket mellom 1 og 4 timer. Temperaturen er fortrinnsvis mellom 316 og 538°C, mer foretrukket mellom 427 og 510°C, og mest foretrukket mellom 468 og 496°C. Gasshastighetene og -trykkene er fortrinnsvis innen de samme områder som i det første og det annet trinn.

Et oxygenefterbehandlingstrinn kan innføres mellom det første og det annet trinn. Ved oxygenefterbehandlingen blir katalysatoren fortrinnsvis kontaktet med en oxygenholdig gass med en oxygenkonsentrasjon av over 0,1%, men fortrinnsvis mellom 1 og 21%. Temperaturen er fortrinnsvis mellom 427 og 538°C, mer foretrukket mellom 482 og 524°C. Vann er fortrinnsvis tilstede i en mengde mellom 0 og 10%, mer foretrukket mellom 1 og 4%, og mest foretrukket mellom 2 og 3%. Gasshastighetene og -trykkene er fortrinnsvis i de samme områder som i det første, annet og tredje trinn.

Det har overraskende vist seg at i slutthydrogenreduksjonstrinnet bør hydrogenet fortrinnsvis inneholde

under 1000 ppm vann, mer foretrukket under 500 ppm vann, og mest foretrukket under 100 ppm vann. Dessuten bør hydrogenmengden fortrinnsvis være over 2 mol H_2 /mol platina, mer foretrukket over 10 mol H_2 /mol platina. Fortrinnsvis bør

5 hydrogenet ha en samlet gasskonsentrasjon av mellom 1 og 100 volum%, og mest foretrukket mellom 50 og 100 volum%. Dersom det er mindre enn 100% hydrogen, bør en inert gass fortrinnsvis utgjøre resten av gassen.

De nedenstående eksempler angår spesielle utførelsesformer av den generelle idé som ligger til grunn for den foreliggende oppfinnelse. Disse er ment bare å være eksempler og ikke på noen måte begrensende for oppfinnelsens omfang.

15 Eksempler

Eksempel 1

Det følgende eksempel viser regenereringen av en svovelforurenset katalysator i henhold til den foreliggende oppfinnelse. En katalysator som omfatter 0,8% platina på en barium-kalium-L-zeolitt som inneholdt 8% barium, ble sulfidert inntil den hadde akkumulert 317 ppm svovel og ble i det vesentlige deaktivert for parafindehydrocyclisering (dette er en isoterm prøvning hvor en lett naftha som for det meste inneholdt C_6 - C_8 parafiner ble reformet ved 25 493°C, 7,0 kg/cm² manometertrykk og en væskevolumhastighet pr. time av 6. Platinaatomer på katalysatorens overflate ble iaktatt ved hjelp av transmisjonselektronmikroskopi (TEM) og forekom i grupper med en diameter på 10-20 Å.

Den deaktiverte katalysator ble derefter utsatt for et svovelfjernelsestrinn som er som følger. Katalysatoren ble kontaktet med en gassformig strøm av 1% O_2 i 99% N_2 ved 482°C og 250 GHSV (gassvolumhastighet pr. time) i 24 timer. Derefter ble katalysatoren kontaktet med en gassformig strøm av carbonmonoxyd som var blitt boblet gjennom 35 en 32% HCl-oppløsning for å gi 3,5% HCl, 1% H_2O og 95,5% CO . Denne operasjon ble utført ved 482°C og 250 GHSV i 24 timer. Katalysatorens svovelskonsentrasjon etter behandling var 80 ppm. Platinaagglomerater i form av kubiske krystaller med en kantlengde på 30-80 Å ble iaktatt på katalysatoren

ved hjelp av TEM. Katalysatoren var fullstendig uaktiv for reformingsreaksjoner, innbefattende syklohexandehydrogenering.

For å gjenopprette katalysatorens aktivitet ble den utsatt for et oxykloreringstrinn. Denne prosess ble utført som følger. Katalysatoren ble kontaktet med fuktig luft med en strømningshastighet på 1440 GHSV og ved en temperatur av 538°C i 1 time. Den fuktige luft i dette og senere eksempler inneholdt ca. 2% H_2O og ble erholdt ved metning av luft med vann ved værelsetemperatur. Trykket for dette og alle ytterligere eksempler (med mindre annet er angitt) var 1 atmosfære. Derefter ble katalysatoren kontaktet med en gassformig blanding av fuktig luft ved 1440 GHSV og en temperatur av 482°C i 2 timer mens klorid ble injisert i form av carbontetraklorid (CCl_4) i et forhold av ca. 20 kloratomer pr. 1 platinaatom. Derefter ble den fuktige luftblanding fortsatt ved 1440 GHSV og 482°C i en ytterligere time, men uten CCl_4 . Derefter ble tørt nitrogen kontaktet med katalysatoren ved 1440 GHSV og 482°C i 10 minutter. Etter dette ble tørt hydrogen kontaktet med katalysatoren ved 1440 GHSV og en temperatur av 482°C i 1 time. Etter denne operasjon ble katalysatoren analysert ved hjelp av TEM, og det ble iakttatt at det eneste synlige platina var tilstede i agglomerater på 10 Å eller mindre. Etter 20 timer "onstream" ble katalysatoren prøvet ved parafindehydrosyklisering, og den viste seg å ha ca. 40% av aktiviteten til den ferske katalysator også målt etter 20 timer "onstream". (K regenerert katalysator/K fersk katalysator = 0,40)

(K = (selektivitet) [ln (1-omvandling)]).

Eksempel 2

Det følgende eksempel viser regenerering av en deaktivert katalysator i henhold til oppfinnelsen. Fersk, bundet katalysator som omfattet 0,8% platina på en barium-kalium-L-zeolitt som inneholdt 8% barium (metallkonsentrasjoner er basert på vekten av zeolitten, men katalysatoren var bundet med 20% SiO_2 som forandrer metallkonsentrasjonen

for den bundne katalysator), ble redusert i H_2 ved $482^{\circ}C$ i 1 time, spylt med N_2 og derefter oppvarmet i fuktig luft i 1 time ved $538^{\circ}C$. Den erholdte katalysator hadde en dehydrosykliseringsaktivitet av $K/K_{fersk} = 0,20$.

For å gjenopprette katalysatorens aktivitet ble denne utsatt for det følgende oxykloreringsstrinn. Katalysatoren ble kontaktet med en gassformig blanding av fuktig luft ved 1440 GHSV og en temperatur av $510^{\circ}C$ i 2 timer mens klor ble injisert som carbontetraklorid (CCl_4) i et slikt forhold at det var 20 kloratomer pr. 1 platinaatom. Deretter ble tørt nitrogen injisert ved 1440 GHSV og $482^{\circ}C$ i 1 time. Etter dette ble tørt hydrogen kontaktet med katalysatoren ved 1440 GHSV og en temperatur av $482^{\circ}C$ i 1 time. Katalysatoren ble derefter prøvet for parafindehydrosyklisering, og det viste seg at aktiviteten var høyere enn for den ferske katalysator (begge målinger ble foretatt etter 20 timer "onstream") (K regenerert katalysator/ K fersk katalysator = 1,5) (K = (selektivitet) [l_n (1-omvandling)]).

Katalysatorene i de nedenstående eksempler inneholdt 0,8 vekt% platina på en barium-kalium L-zeolitt som inneholdt 8 vekt% barium, beregnet på L-zeolitt uten et bindemiddel. Bundne katalysatorer inneholdt 20 vekt% uorganisk bindemiddel hvilket reduserte den samlede platinavektprosent til 0,64% og den samlede bariumvektprosent til 6,4%.

Eksempel 3

Det følgende eksempel viser en basisk oxykloreringsprosess under anvendelse av forskjellige betingelser for å oppnå gode resultater. Det er strengt talt ikke et eksempel ifølge den foreliggende oppfinnelse fordi L-zeolitten ikke er bundet og fuktig hydrogen anvendes.

Fire ferske katalysatorer ble tatt og utsatt for de følgende deaktiverings- og regenereringsbetingelser.

	Forsøk nr.	216	234	238	242
	Fersk katalysator	L-zeolitt 238, intet bindemiddel			
5	Dekativer- ingsmetode	Alle katalysatorer ble redusert i hydrogen i 1 time ved 482°C, De ble derefter oxydert i fuktig 1% O ₂ under de følgende betingelser:			
		538°C i 3 timer	538°C i 3 timer	566°C i 16 timer	566°C i 16 timer.
10	Oxyklorer- ingsmetode	Alle katalysatorer ble kontaktet med fuktig (ca. 2% H ₂ O) 1% O ₂ og CCl ₄ ved et forhold av 20 Cl/Pt-atom ved 510°C og 1440 GHSV i 2 timer.			
	O ₂ -etterbe- håndling	Alle katalysatorer ble kontaktet med fuktig (ca. 2% H ₂ O) 1% O ₂ ved 510°C i 1 time ved 1440 GHSV.			
15	N ₂ -spyling	Alle katalysatorer ble kontaktet med fuktig (ca. 2% H ₂ O) N ₂ ved 510°C i 10 minutter ved 1440 GHSV.			
	H ₂ -reduksjon	Alle katalysatorer ble redusert i fuktig (ca. 2% H ₂ O) hydrogen ved 510°C og 1440 GHSV i de følgende tider:			
		1 time	2 timer	2 timer	2 timer
20	Aktivitets- forsøk	De følgende omvandlinger ^{*1} og selektiviteter ^{*2} ble notert for hver katalysator for 3 timer "onstream"/20 timer "onstream":			
	Omvandling:	78/69	79/71	77/69	78/69
	Selektivitet:	71/81	71/78	73/81	75/81
25	*1 Omvandling er definert som den fraksjon av reaktantene som omvandles til enten aromater eller forbindelser med færre enn ca. 6 carbonatomer.				
	*2 Selektivitet er definert som den fraksjon av omvandlede reaktanter som omvandles til aromater.				

Eksempel 4

De følgende katalysatorer ble behandlet på en lignende måte som katalysatoren ifølge eksempel 3, men disse ble deaktivert ved kokstilsnussing. Dette eksempel er
 35 igjen strengt tatt ikke et eksempel på den foreliggende fremgangsmåte fordi zeolitten ikke er bundet og fuktig hydrogen anvendes. Det er imidlertid av nytte for å vise at fremgangsmåten vil virke på en ubundet med koks forurensset

katalysator.

	Forsøk nr.	222	230
	Fersk katalysator	L- zeolitt 238 , intet bindemiddel	
5	Deaktiveringsmetode	Disse katalysatorer ble kjørt i et forsøksanlegg under standard reforming-betingelser inntil de var blitt i det vesentlige deaktivert for parafinde-hydrosyklisering.	
10	Koksbrenning	Begge katalysatorer ble kontaktet med 1% O ₂ ved 316°C i 1 time, derefter ved 416°C i 5 timer i de følgende mengder av H ₂ O:	
		ca. 2%	0%
15	Oxykloreringsmetode	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig 1% O ₂ i 2 timer ved 510°C, 1440 GHSV og CCl ₄ for å få et forhold 33:1 av Cl/Pt.	
	O ₂ -etterbehandling	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig 1% O ₂ i 1 time ved 510°C og 1440 GHSV	
20	N ₂ -spyling	Fuktig (ca. 2% H ₂ O) N ₂ ved 510°C i 10 min.	
	H ₂ -reduksjon	Begge katalysatorer ble utsatt for fuktig (ca. 2%) hydrogen ved 510°C i 3 timer	
25	Aktivitetsforsøk		
	Omvandlig:	70/64	67/51
	Selektivitet:	76/80	71/76

Eksempel 5

30 Dette eksempel viser at uakseptable resultater fås når fuktig hydrogen anvendes for regenerering av en med koks forurenset bundet katalysator. De følgende katalysatorer ble behandlet på lignende måte som de ifølge eksempel 4, men et bindemiddel ble anvendt for å holde

35 katalysatorpulveret sammen.

	Forsøk nr.	226	228
	Fersk katalysator	L-zeolitt 114	L-zeolitt 382
5	Bindemiddel	Al_2O_3	SiO_2
10	Deaktiveringsmetode	Katalysatorene ble kjørt i et forsøksanlegg under standard reformingbetingelser inntil de var blitt i det vesentlige deaktivert for parafindehydrosyklisering.	
	Koksbrenning	Katalysatorene ble kontaktet med 1% O_2 i 1 time og derefter ved 416°C i 5 timer, begge uten H_2O .	
15	Oxykloreringsmetode	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig 1% O_2 i 2 timer, ved 510°C , 1440 GHSV og CCl_4 for å oppnå et forhold av 20:1 mellom Cl og Pt.	
	O_2 -etterbehandling	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig 1% O_2 i 1 time ved 510°C ved 1440 GHSV.	
20	N_2 -spyling	Fuktig N_2 ved 510°C og 1440 GHSV i: 30 min. 10 min.	
	H_2 -reduksjon	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig (ca. 2%) hydrogen ved 510°C i 3 timer	
25	Aktivitetsforsøk		
	Omvandling:	53/39	52/39
	Selektivitet:	65/70	67/70

Eksempel 6

30 Dette eksempel viser at gode resultater fås når tørt N_2 og tørt H_2 anvendes ved lavere temperaturer på en bundet katalysator.

	Forsøk nr.	278	285
	Fersk katalysator	L-zeolitt 430	L-zeolitt 382
	Bindemiddel	SiO ₂	SiO ₂
5	Deaktiveringsmetode	Katalysatoren ble redusert i hydrogen i 1 time ved 482°C. Den ble derefter oxydert i tørr luft ved 538°C i 3 timer.	Kokstilsmissing som i Eksempel 5.
10	Koksbrenning	Ingen	Koksbrenning som i Eksempel 5.
15	Oxykloreringsmetode	Katalysatoren ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C i 2 timer, 1440 GHSV og tilstrekkelig CCl ₄ til å oppnå et Cl/Pt-forhold av 20:1.	Katalysatoren ble kontaktet med fuktig luft ved 538°C i 1 time. Den ble derefter kontaktet med fuktig luft med tilsatt CCl ₄ ved 510°C i 2 timer for å oppnå et Cl/Pt-forhold av 20:1.
20	O ₂ -etterbehandling	Katalysatoren ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C i 1 time.	Katalysatoren ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C i 1 time.
25	N ₂ -spyling	Tørrt N ₂ ved 482°C i 1 time og 1440 GHSV.	
	H ₂ -reduksjon	Tørrt H ₂ ved 482°C i 1 time og 1440 GHSV.	
30	Aktivitetstest		
	Omvandling:	79/71	75/67
	Selektivitet:	82/88	81/87

Eksempel 7

35 Dette eksempel viser virkningen av å behandle katalysatoren med tørrt N₂ i forskjellige tider under nitrogen-spylingstrinnet.

	Forsøk nr.	319	314	318	322	323
	Fersk katalysator	L-zeolitt 382		L-zeolitt 485		
	Bindemiddel	Alle katalysatorer hadde SiO ₂ som et bindemiddel				
5	Deaktiveringsmetode	Kokstilsmussing som i Eksempel 4.		Katalysatoren ble redusert i H ₂ i 1 time og derefter oxydert i fuktig luft ved 538°C i 1 time.		
10	Koksbrenning	Koksbrenning som i Eksempel 4.		Ingen.		
	Oxykloreringsmetode	319 og 314 katalysatorene ble kontaktet med fuktig luft ved 538°C i 1 time og derefter med fuktig luft ved 510°C og 1440 GHSV i 2 timer og CCl ₄ for å få et forhold mellom Cl- og Pt-atomer av 20:1.		318, 322 og 323 katalysatorene ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C, 1440 GHSV og med CCl ₄ for å få et forhold mellom Cl- og Pt-atomer av 20:1.		
15						
20	O ₂ -etterbehandling	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C i 1 time ved 1440 GHSV.				
	N ₂ -spyling	Alle katalysatorene ble kontaktet med tørt N ₂ ved 482°C i de følgende tidsperioder:				
25		1 time	2 timer	6 timer	16 timer	30 min.
	H ₂ -reduksjon	Alle katalysatorene ble kontaktet med tørt H ₂ ved 482°C i de følgende tidsperioder:				
		1 time	4 timer	4 timer	4 timer	1 time
	Aktivitetsforsøk					
30	Omvandling:	75/70	64/60	64/49	67/52	67/58
	Selektivitet:	82/88	85/89	81/87	83/89	83/89

Eksempel 8

Disse forsøk viser virkningen av forandringer i strømningshastigheten.

5	Forsøk nr.	285	292	287
	Fersk katalysator	Alle katalysatorer var zeolitt 382.		
	Bindemiddel	Alle katalysatorer hadde SiO_2 som bindemiddel.		
10	Deaktiveringsmetode	Kokstils mussing som i Eksempel 4.		
	Koksbrenning	Koksbrenning som i Eksempel 5.		
15	Oxykloreringsmetode	Katalysatoren ble kontaktet med fuktig luft ved 538°C i 1 time og derefter med fuktig luft ved 510°C i 2 timer med CCl_4 tilsatt for å få et Cl/Pt-forhold av 20:1. En strømningshastighet av 1440 GHSV ble anvendt.	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C i 2 timer med CCl_4 tilsatt for å få et Cl/Pt-forhold av 20:1, ved de følgende hastigheter:	
20			480 GHSV	140 GHSV
	O_2 -etterbehandling	Katalysatorene ble kontaktet med fuktig luft ved 510°C i 1 time, men ved		
		1440 GHSV	480 GHSV	140 GHSV
25	N_2 -spyling	Tørt N_2 ved 482°C i 1 time, men ved		
		1440 GHSV	480 GHSV	140 GHSV
	H_2 -reduksjon	Tørt H_2 ved 482°C i 1 time, men ved		
		1440 GHSV	480 GHSV	140 GHSV
30	Aktivitetsforsøk			
	Omvandling:	75/67	57/42	13/5
	Selektivitet:	81/87	71/82	45/35

Eksempel 9

Disse forsøk viser virkningen av trykket.

	Forsøk nr.	778	811
5	Fersk katalysator	L-zeolitt 436	L-zeolitt 488
	Bindemiddel	SiO ₂	SiO ₂
10	Disse to katalysatorer ble behandlet identisk med ifølge Forsøk nr. 285 hva gjaldt deaktiveringsmetoden, koksbrandingen, O ₂ -etterbehandlingen, N ₂ -spylingen og H ₂ -reduksjonen. Imidlertid ble Forsøk 778 utført ved 0 kg/cm ² manometertrykk, og Forsøk nr. 811 ble utført ved 10,5 kg/cm ² manometertrykk. Andre forandringer er oppsummert nedenfor:		
15	Oxykloreringsmetode	Se Forsøk nr. 285 i Eksempel 8.	Se Forsøk nr. 292 i Eksempel 8. Cl/Pt-forholdet var 115 og tiden 20 timer.
	Aktivitetsprøve		
20	Omvandling:	70/60	14/0
	Selektivitet:	83/88	50/0

Eksempel 10

Disse forsøk viser en kompensierende virkning for en lav strømningshastighet.

25	Forsøk nr.	297	298
	Fersk katalysator	L-zeolitt 382	
	Bindemiddel	SiO ₂	
30	Begge katalysatorer ble behandlet på samme måte som ved Forsøk nr. 285 i Eksempel 8 hva gjaldt deaktiveringsmetode, koksbranding, oxykloreringsmetode og hydrogenreduksjon, men strømningshastigheten var 480 GHSV. Andre forandringer er oppsummert som følger:		
35	O ₂ -etterbehandling	Katalysatoren ble kontaktet med 1% O ₂ ved 510°C og 480 GHSV i 3 timer	1 time
	N ₂ -spyling	Katalysatoren ble kontaktet med tørt N ₂ ved 483°C og 480 GHSV i	

	1 time	3 timer
Aktivitetsprøve		
Omvandling:	67/57	72/64
Selektivitet:	79/86	79/86

5 Forsøk nr. 297, 298 og 292 i Eksempel 8 viser hvorledes tiden kan forlenges for å kompensere for virkningen av lav gasstrømningshastighet.

10 P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å redispergere platina på en katalysator som omfatter platina, L-zeolitt og et uorganisk oxydbindemiddel som fortrinnsvis er valgt fra gruppen bestående av
15 leirer, siliciumdioxyd, aluminiumoxyd eller siliciumdioxyd-aluminiumoxyd,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

(a) katalysatoren oxyklorerer under oxyklorerende betingelser ved at katalysatoren blir kontaktet med en gass
20 som omfatter 0,1-21% oxygen, 0,1-10% vann og en effektiv mengde av kloratomer for å få et forhold mellom klor og platina av mellom 4:1 og 1000:1,

(b) katalysatoren blir kontaktet med en inert gass, og

(c) katalysatoren blir kontaktet med tørt hydrogen.
25

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t katalysatoren blir kontaktet med hydrogen med under 1000 ppm vann, fortrinnsvis under 500 ppm vann, og mest foretrukket under 100 ppm vann.
30

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t det som den inerte gass anvendes nitrogen og at denne holdes i kontakt med katalysatoren i en tid av mellom 10 minutter og 1,5 time,
35 fortrinnsvis mellom 30 minutter og 1 time.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t det anvendes en nitrogenstrøm som inneholder under 1000 ppm vann.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det som kilde for
kloratomene anvendes hydrogenklorid, klorgass eller et
organisk klorid.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5,
karakterisert ved at katalysatoren des-
suten blir kontaktet med en oxygenholdig gass i et oxygen-
etterbehandlingstrinn etter oxykloreringstrinnet, men før
katalysatoren blir kontaktet med den inerte gass.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det anvendes en
oxygenholdig gass som omfatter 0,1-21% oxygen og som blir
kontaktet med katalysatoren ved en temperatur mellom 427 og
538°C ved en gasstrømningshastighet av mellom 150 og
1500 GHSV.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,
karakterisert ved at det anvendes en
oxygenkonsentrasjon av 1-10%.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1- 8,
karakterisert ved at katalysatoren blir
kontaktet med den inerte gass og det tørre hydrogen ved en
temperatur mellom 316 og 538°C, fortrinnsvis mellom 427 og
510°C, mest foretrukket mellom 468 og 496°C.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 1-9,
karakterisert ved at den omfatter de trinn
at

- (a) katalysatoren blir under oxykloreringsbetingelser
kontaktet med en gass som omfatter 1-21% oxygen, 1-4%
vann og en effektiv mengde av kloratomer for å få et
forhold mellom klor og platina av mellom 4:1 og 1000:1,
- (b) katalysatoren blir kontaktet med en gass som omfatter
nitrogen, i en tid mellom 10 minutter og 1,5 time ved
en gasstrømningshastighet av mellom 150 og 1500 GHSV

og ved en temperatur mellom 454 og 510°C, og
(c) katalysatoren blir kontaktet med en gass som omfatter
hydrogen med under 1000 ppm vann, ved en temperatur
mellom 468 og 496°C og en gasshastighet mellom 150 og
5 1500 GHSV.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at carbon dessuten
fjernes fra katalysatoren før oxykloreringsmetoden.
10

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at svovel dessuten
fjernes fra katalysatoren før oxykloreringsmetoden.
15

20

25

30

35