



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1366051** **A3**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(51) 4 C 07 C 15/04, 6/12,
B 01 J 29/06

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 3466059/23-04
(22) 30.03.82
(31) 49193/81
(32) 01.04.81
(33) JP
(46) 07.01.88. Бюл. № 1
(71) Асахи Касеи Когьо Кабусики
Кайся (JP)
(72) Масахино Койя и Ёхей Фукуока (JP)
(53) 547.532.07(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 459452, кл. C 07 C 15/04, 1973.

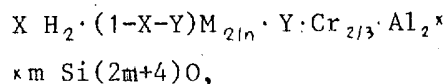
- (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА
(57) Изобретение касается способа
получения ароматических углеводоро-
дов, конкретно бензола, широко ис-

пользуемого в химической промышлен-
ности как растворитель или исходное
сырье. С целью повышения селективнос-
ти и эффективности процесса гидроде-
алкилирование ароматических углеводо-
родов ведут в присутствии измененного
по составу цеолитного катализатора.
Алкилароматический C_7-C_9 -углеводород
подвергают обработке водородом в при-
сутствии цеолита, легированного ме-
таллами, состава $XH_2 \cdot (1-X-Y) M_2/n \cdot$
 $\times Y \cdot Cr_{2/3} Al_2 \cdot m Si(2m+4)O$, где $X=0,2-$
 $0,5$; $Y=0-0,4$; $m=2,5-200$; M - щелоч-
ной, щелочноземельный или редкоземель-
ный металл; n - валентность металла
 M , при $450-650^\circ C$ и давлении 20-80 атм.
Селективность 98-99%. 16 табл.

(19) **SU** (11) **1366051** **A3**

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения бензола каталитическим гидродеалкилированием ароматических углеводородов, широко используемого в химической промышленности как растворитель или исходное сырье.

Целью изобретения является повышение селективности и эффективности процесса, путем гидродеалкилирования C_7-C_9 ароматических углеводородов в присутствии цеолита, характеризующегося составом



где $X = 0,2-0,5$;

$Y = 0-0,4$;

$m = 2,5-200$;

M - щелочной и/или щелочноземельный, и/или редкоземельный металл;

n - валентность металла M ;
при $450-650^\circ C$ и $20-80$ атм.

Пример 1. Цеолиты Y (SK-40) погружают в водные растворы уксусной кислоты различной концентрации, нагреваемой до $70-80^\circ C$ с целью осуществления обмена водородных ионов, и фильтруют, промывают водой, высушивают (при $120^\circ C$ в течение 2 ч), а затем подвергают термической обработке в атмосфере воздуха при $450^\circ C$ в течение 2 ч, получая катализаторы с различными отношениями обмена H^+ . Эти катализаторы в количестве 10 г набивают в реакционные трубки размером $10 \text{ мм} \times 200 \text{ мм}$ и проводят реакцию деалкилирования толуола (содержание тюфена 700 ч./млн) по примерам 1-1 - 1-4. Для сравнения деалкилирование толуола проводят, используя алюмохромовый катализатор деалкилирования (пример 1-5). Условия и результаты экспериментов показаны в табл. 1.

Бензол по предлагаемому способу можно получать с более, чем удвоенным выходом по сравнению с использованием алюмохромового катализатора, являющегося обычным катализатором деалкилирования, использование отношения обмена H^+/H^+ -обменного цеолита в пределах $20-45$ экв.% дает высокий выход бензола и меньший выход ксилола, являющегося побочным продуктом, получаемым за счет побочной реакции. При отношении обмена H^+ 60% происхо-

дит бурная побочная реакция газификации (гидрокрекинг ароматических ядер).

Выделение целевого продукта в этом и последующих примерах осуществляют охлаждением газа, выводимого из реактора, с последующим отделением жидкого продукта реакции от газа.

Полученный жидкий продукт реакции подвергают анализу на состав методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа с целью определения количеств продуктов и их природы.

Для анализа используют газовый хроматограф типа 4С с детектором FID, колонкой диаметром 3 мм и длиной 3 м и наполнителем для колонки, представляющим собой Хромосорб-Р, на который нанесено 10% полиэтиленгликоля, имеющего молекулярный вес 6000. Работу ведут при температуре ввода $160^\circ C$, температуре колонки $100^\circ C$, газе-носителе азоте, расходе 50 мл/мин, количество образца 2 мкл.

Пример 2. Катализатор получают путем погружения цеолита Y (SK-40) в водный раствор уксусной кислоты, содержащий 10% уксусно-кислого хрома, промывания цеолита водой, сушки и последующей термической обработки цеолита, просушенного на воздухе, при $450^\circ C$ в течение 2 ч.

Катализатор также получают путем погружения цеолита Y (SK-40) трижды в 42%-ный раствор хлористого кальция при $70-80^\circ C$ на 30 мин для осуществления достаточного обмена кальциевых ионов с последующей промывкой его водой, сушкой и термической обработкой при $450^\circ C$ в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Обменное отношение Ca^{2+} этого катализатора составляет 72 экв.%. Следующий катализатор получают путем дальнейшего погружения этого катализатора в водный раствор уксусной кислоты, содержащий 1% уксусно-кислого хрома (рН 2,5), с последующим фильтрованием, промывкой водой, сушкой и термической обработкой при $450^\circ C$ в течение 2 ч на воздухе. Еще один катализатор получают указанным способом, но вместо обмена Ca^{2+} осуществляют обмен Ca^{2+} с последующей обработкой цеолита уксусно-кислым хромом. Реакцию деалкилирования толуола проводят используя каждый из этих

катализаторов. Условия и результаты эксперимента показаны в табл. 2.

Пример 3. Используя катализатор, полученный путем обработки цеолита Y после обмена с кальциевыми ионами водным раствором уксусной кислоты уксусно-кислого хрома по примеру 2 (т.е. катализатор примера 2-2), осуществляют деалкилирование толуола при следующих условиях: 610°C , давление 60 кг/см^2 , $V=1,5\text{ ч}^{-1}$ и при молярном отношении водорода к толуолу равном 6 и исследуют стабильность катализатора во времени. Результаты показаны в табл. 3.

Для сравнения стабильность катализатора исследуют по примерам 1-2 и 1-4.

Пример 4. Исследуют влияние температуры реакции на реакцию деалкилирования толуола с использованием катализатора по примеру 2-2. Условия реакции: давление 60 кг/см^2 , $V=2\text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к толуолу равное 6. Результаты влияния температуры на процесс деалкилирования показаны в табл. 4.

Пример 5. Водный раствор силиката марки Q (SiO_2 , 28,9 мас.%), водный раствор азотно-кислого алюминия и водный раствор трипропиламина (10 мас.%) в заданных количествах гомогенно смешивают и регулируют pH до 10-10,5 с помощью азотной кислоты. После этого проводят реакцию в условиях гидротермической обработки (180°C , 24 ч), затем прокалывают при 500°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, получая цеолит типа ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$), который контактируют с солевым раствором для получения Na^+ -обменных цеолитов ZSM-5 типа Na.

Аналогично примерам 1 и 2 из цеолитов ZSM-5 типа Na^+ получают H^+ -обменные цеолиты ZSM-5 с обменным отношением H^+ 40 и 70% и цеолиты с обменным отношением Ca^{2+} 60% и обрабатывают уксусной кислотой или водным раствором уксусно-кислого хрома. С полученными катализаторами проводят реакции деалкилирования толуола.

Так же получают и используют в экспериментах катализаторы с ионным обменом с редкоземельным металлом Ce^{2+} вместо Ca^{2+} .

Условия экспериментов: 600°C , давление 60 кг/см^2 , $V=2\text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к толуолу равно

0,6. Подаваемая жидкость представляет собой толуол + 700 ч./млн тифена. Результаты показаны в табл. 5.

Количество отложения углерода на катализаторе по примеру 5-5 еще меньше, чем на катализаторе по примеру 2-2, и составляет около 1/10 последнего. Таким образом, стабильность первого катализатора еще больше (сравнение осуществляют на катализаторах после проведения реакции в течение 10 ч).

Пример 6. Катализатор ZSM-5 типа Na, полученный по примеру 5, подвергают ионному обмену с Ca^{2+} , затем обрабатывают водным раствором уксусной кислоты по примеру 2 с целью получения катализатора с обменным отношением Ca^{2+} 40%, обменным отношением H^+ 30% и обменным отношением Ca^{2+} 7%. Реакцию деалкилирования пиролизного бензина проводят с использованием этого катализатора. Условия реакции: 610°C , давление 60 кг/см^2 , $V=2,0\text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к ароматическим веществам равно 6. Результаты показаны в табл. 6.

Состав пиролизного бензина (C_5 и C_9 фракционированы путем перегонки), мас. %:

C_6 - C_9 парафин,	
нафтен (олефин)	24,9
Бензол	38,1
Толуол	24,6
Ароматические C_8	12,4

Пример 7. Деалкилирование кумола, псевдокумола (1,2,4-триметилбензола) и этилбензола проводят с помощью катализаторов по примеру 1-2 (Y - цеолит с обменной емкостью по ионам водорода 32%). Условия реакции и полученные результаты представлены в табл. 7.

Пример 8. Цеолит $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$; ZSM-5. Известным способом смешивают в определенных количествах водные растворы силиката натрия, сульфата алюминия и гидроокиси тетрапропиламония, переводят в гелеобразное состояние и с помощью серной кислоты устанавливают pH 10,5. После этого гель загружают в автоклав, где синтезируют цеолит при высокой температуре в присутствии влаги (180°C , 24 ч). Образовавшуюся суспензию промывают водой, отфильтровывают, высушивают и затем прокалывают при 550°C на воздухе в течение 3 ч. Методом порошко-

вой рентгенографии установлено, что полученный продукт представляет собой ZSM-5 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 60. Полученный продукт обработкой водным раствором NaCl переводят в натриевую форму, а затем проводят катионный обмен с использованием CaCl_2 и ацетата хрома способом по примеру 2. В результате получают катионообменный цеолит ZSM-5, имеющий ионообменную емкость по H^+ 40%, по Ca^{2+} 15% и по Cr^{3+} 5%. Полученный цеолит используют для алкилирования толуола. Условия реакции: 600°C , давление 60 кг/см^2 , часовая объемная скорость подачи жидкости $V=1,9 \text{ ч}^{-1}$, молярное отношение водорода к толуолу равно 6,0. Результаты представлены в табл. 8.

Пример 9. Цеолит $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$, ZSM-5. Известным способом по примеру 8 с использованием определенных количеств исходных материалов SiO_2 и Al_2O_3 готовят цеолит ZSM-5 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$. Полученный цеолит переводят в натриевую форму водным раствором хлорида натрия, затем подвергают H^+ -обмену с использованием уксусной кислоты, в результате получают цеолит с обменной емкостью по H^+ 30%. Далее полученный цеолит смешивают с золем окиси алюминия (псевдобогемит). Смесь гранулируют, высушивают и прокаливают, получая катализатор, содержащий 70% цеолита и 30% Al_2O_3 , в виде двухмиллиметровых шариков. Полученный катализатор используют для деалкилирования толуола.

Состав катализатора NaZSM-5:
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$, $0,3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,7\text{Na}_2\text{Al} \cdot 200 \text{ Si} \cdot 404,0 (70\%) + \gamma \text{Al}_2\text{O}_3 (30\%)$.

На деалкилирование подают $26,7 \text{ г/ч}$ толуола. Условия реакции: 600°C , давление 60 кг/см^2 , $V=2,0 \text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6,0. Состав полученной реакционной смеси, мол.%: бензол 35, толуол 46, ксилол 18, тяжелая ароматика 0,2. Степень превращения 54%, селективность 99,2%.

Пример 10. Цеолит Y (SK-40) подвергают обмену с NH_4^+ погружением цеолита в 5%-ный водный раствор в различных количествах, затем профильтровывают, промывают в воде, высушивают при 120°C в течение 2 ч, а затем подвергают термообработке на

воздухе при 500°C в течение 3 ч, чтобы получить катализаторы, обладающие коэффициентом обмена ионов H^+ , равным 27 и 60%. Катализаторы используют для реакции гидродеалкилирования толуола по примеру 1. Экспериментальные результаты и условия приведены в табл. 9.

Пример 11. С помощью известного метода водный раствор силиката натрия сорта Q, водный раствор сульфата алюминия и водный раствор бромида тетрапропиламмония в заранее заданных количествах подвергают гомогенному перемешиванию и гелеобразованию, величину pH доводят до 11 с помощью серной кислоты и полученную таким образом реакционную водную смесь далее загружают в автоклавный реактор с целью синтеза цеолита в условиях влажности и тепла (160°C , в течение трех дней). Полученный в результате шлам фильтруют, промывают водой, сушат и затем подвергают кальцинированию при 550°C в течение 4 ч на воздухе.

В результате анализов, полученной композиции и дифракции порошка в рентгеновских лучах полученный продукт представляет собой ZSM-5, характеризующий соотношением между $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 25. Этот продукт подвергают обработке водным раствором хлорида натрия с тем, чтобы превратить этот продукт в ZSM-5-катализатор натриевого типа, затем может быть сделано превращение ZSM-5 в ZSM-5 цезиевого типа в том случае, если использовать водный раствор хлорида цезия, который затем может быть сделан водородообменным с использованием водного раствора ацетата хрома по примеру 2, с получением в результате катионообменного ZSM-5-катализатора, имеющего H^+ -обменное соотношение, равное 35%, и Cs-обменное соотношение, равное 30%. Используя ту же самую методику, цеолиты типа ZSM-5, имеющие La^{+3} -обменное соотношение, равное 20%; H^+ -обменное соотношение, равное 20%, а также цеолиты, имеющие обменное соотношение Sm^{+3} , равное 20%, и H^+ -обменное соотношение, равное 20%, а также имеющие Ba^{+2} -обменное соотношение, равное 30%, и H^+ -обменное соотношение, равное 25%, были получены с использованием нитрата

лантана, нитрата самария и хлорида бария вместо хлорида цезия.

Эти катализаторы используют для деалкилирования толуола. Процесс деалкилирования проводят при следующих условиях: 600°C, давление 60 кг/см², часовая объемная скорость жидкости 2,5 ч⁻¹ и молярное соотношение между водородом и толуолом равно 6, подаваемая жидкость представляет собой толуол, содержащий 700 ч./млн тиофена. Полученные результаты представлены в табл. 10.

Пример 12. Цеолит типа X, характеризующий соотношением между SiO₂ и Al₂O₃, равным 2,5, подвергают NH₄⁺ обмену с помощью 5%-ного водного раствора хлорида аммония. Затем полученный продукт сушат и подвергают кальцинированию при 500°C в течение трех часов с получением в результате цеолита типа X, имеющего H⁺-обменное соотношение, равное 40% (0,40 H₂O 60 Na₂ Al₂ · 2,5 Si · 90). Деалкилирование толуола осуществляют с использованием этого цеолита в качестве катализатора. Реакционные условия следующие: 600°C, давление 60 кг/см², объемная скорость на 1 ед. веса катализатора в час равна 2,5 ч⁻¹, молярное соотношение между водородом и толуолом - 6. Выход бензола мол.% 32, ксилола 5 мол.%, селективность 98,8%, степень превращения толуола 38%.

Пример 13 (используют катализаторы с обменными щелочноземельными и редкоземельными металлами). Натриевый цеолит типа ZSM-5 с отношением SiO₂/Al₂O₃=42 получают по примеру 11.

Затем цеолит переводят обменом в кальциевую форму, используя водный раствор CaCl₂, затем обменивают натрий на протон, используя водный раствор уксусной кислоты. Получают катионообменный катализатор ZSM-5, имеющий степень обмена Ca²⁺ 60% и степень обмена H⁺ 35%, и катионообменный ZSM-5, имеющий степень обмена Ca²⁺ 10% и степень обмена H⁺ 40%.

Кроме того, таким же образом готовят H - NaZSM-5 со степенью обмена H⁺ 45%, используя водный раствор уксусной кислоты, и затем Na обменивают на La³⁺, используя водный раствор соединения лантана. Получают катионо-

обменный ZSM-5, имеющий степень H⁺ 40% и степень обмена лантана 38%.

Эти цеолиты используются для деалкилирования толуола.

В качестве сравнительных примеров готовят и используют в качестве катализаторов цеолиты со степенью обмена H⁺ 32% и степенью обмена платины 20%.

Результаты показаны в табл. 11 (условия реакции: 600°C, давление 60 кг/см², объемная скорость подачи жидкости 2,0 ч⁻¹ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6,0).

Пример 14 (используют цеолиты, различающиеся отношением SiO₂/Al₂O₃). По примеру 11 готовят натриевую форму цеолита ZSM-5 с отношением SiO₂/Al₂O₃ 90 и подвергают обмену с ионом аммония, используя 5%-ный водный раствор хлорида аммония, после этого сушат и прокаливают при 500°C в течение 3 ч, чтобы получить цеолит ZSM-5 со степенью обмена протона 50%. Используя цеолит состава 0,5 H₂ · 0,5 Na₂ Al₂ 90 Si · 184 · 0 в качестве катализатора, осуществляют деалкилирование толуола.

Условия реакции: 580°C, давление 60 кг/см², объемная скорость подачи жидкости V=1,8 ч⁻¹ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6. Получают следующие результаты: степень превращения толуола 52%, выход бензола 36 мол.% и ксилола 11 мол.%. Селективность по ароматическому кольцу составляет 98,7%.

Пример 15 (влияние реакционного давления). Для реакции деалкилирования толуола используют катализатор по примеру 2-2.

Экспериментальные условия и результаты реакции показаны в табл. 12.

Пример 16. Цеолиты ZSM-5 натриевого типа с SiO₂/Al₂O₃=90, полученные в примере 14, подвергают H⁺-обмену, Ca²⁺-обмену, K⁺-обмену и Cr³⁺-обмену для получения катализаторов с различными степенями обмена. Реакцию деалкилирования толуола проводят с использованием этих катализаторов. Условия реакции следующие: 600°C, 60 кг/см², V=1,5 ч⁻¹ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6. Результаты представлены в табл. 13.

Пример 17. Катализаторы получают посредством ионообмена промышленно выпускаемого цеолита (SK-40) с различными катионами и на этих катализаторах осуществляют реакции деалкилирования толуола. Условия реакции следующие: 600°C , 60 кг/см^2 , $V=2 \text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6. Используемые катализаторы и результаты реакций приведены в табл. 14.

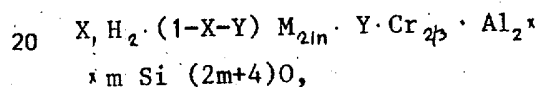
Пример 18. Цеолиты ZSM-5 натриевого типа с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$, полученные в примере 9, подвергают H^+ -обмену, Ca^{2+} -обмену и Cr^{3+} -обмену для получения следующих катализаторов, на которых проводят реакции деалкилирования толуола. Условия реакции следующие: 600°C , 60 кг/см^2 , $V=2 \text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6. Результаты приведены в табл. 15.

Пример 19. X-цеолиты натриевого типа с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5$, использованные в примере 12, подвергают обмену с различными катионами способом по примеру 2 для получения катализаторов. Реакцию деалкилирования толуола осуществляют с использованием этих катализаторов. Условия реакции

следующие: 600°C , 60 кг/см^2 , $V=2 \text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение водорода к толуолу равно 6. Результаты приведены в табл. 16.

Формула изобретения

Способ получения бензола гидродеалкилированием алкилароматических C_7 - C_9 -углеводородов при нагревании в присутствии водорода и цеолита, легированного металлами, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности и эффективности процесса, в качестве цеолита, легированного металлами используют цеолит, характеризующийся составом



где X - 0,2-0,5;

Y - 0-0,4;

m - 2,5-200;

M - щелочной и/или щелочноземельный, и/или редкоземельный металл;

n - валентность металла M,

и процесс ведут при $450-650^{\circ}\text{C}$ и 20-80 атм.

Т а б л и ц а 1

Пример	Состав катализатора	Толуол. г/ч	Темпе- ратура, °C	Давле- ние, кг/см ²	V*, ч ⁻¹	H ₂ /то- луол, моль/ моль	Состав реакционной смеси, мол.%		Степень гидро- крекин- га аро- матиче- ских ядер	Бензол, г/ч	Степень превра- щения, %	Селек- тив- ность, %
							Бензол	Толуол				
1-1	NaY-цеолит Y-типа, ко- эффициент обмена ионов H ⁺ =20%, SiO/Al ₂ O ₃ =4,6 0,2H ₂ ·0,8Na ₂ ·Al ₂ ·4,6Si ·13,2·O	26,2	600	60	2,0	6,0	62	33	3,2	0,6	13,8	98,4
1-2	" 0,32·H ₂ ·0,68Na ₂ ·Al ₂ · ·4,6 Si·13,2·O	26,2	600	60	2,0	6,0	65	30	3,5	0,5	14,4	98,3
1-3	" коэффициент обмена ионов H ⁺ =13%, 0,13H ₂ ·0,87Na ₂ ·Al ₂ ·4,6Si·13,2·O	26,2	600	60	2,0	6,0	37	53	7,4	0,4	8,2	97,2
1-4	" коэффициент обмена ионов H ⁺ =60%, 0,6H ₂ ·0,4Na ₂ ·Al ₂ · ·4,6Si·13,2·O	26,2	600	60	2,0	2,0	61	31	6,5	3,1	13,5	95
1-5	Cr ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	26,2	600	60	2,0	2,0	28	71	-	0,4	6,2	98,5

Пр и м е р ч а н и е. V* - часовая объемная скорость жидкости.

[illegible]

Т а б л и ц а 3

Истекшее время ре- акции, ч	Толуол, г/ч	Бензол, г/ч	Выход бензола, мол. %	Выход тяжелой аромати- ки, мол. %	Степень превра- щения, %	Селектив- ность, %
5	19,6	10,8	65	1,5	71	98,5
10	19,6	10,7	64	1,5	70	98,5
25	19,6	10,8	65	1,5	70	98,4
50	19,6	10,7	64	1,5	70	98,5

Т а б л и ц а 4

Пример	Темпе- ратура, °C	Толуол, г/ч	Состав реакционной смеси, мол. %				Бензол, г/ч	Сте- пень пре- вра- щения	Селек- тив- ность, %
			Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая арома- тика			
4-1	450	26,2	12	79	8	0,1	2,7	20	99,7
4-2	550	26,2	32	55	12	0,5	7,1	45	98,7
4-3	650	26,2	87	7	2	3,5	19,3	93	89

Таблица 5

Пример	Состав катализатора	Толуол, г/ч	Состав реакционной смеси, мол. %			Бензол, г/ч	Степень превраще- ния, %	Селектив- ность, %
			Бензол	Толуол	Ксилол			
5-1	Na-ZSM-5-катализатор $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ $0,4\text{H}_2 \cdot 0,6\text{Na}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	47	37	14	10,4	63	98,2
5-2	"-" $\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	10	88	1	2,2	12	99,5
сравни- тельный	"-" $\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	37	35	15	8,2	68	91,5
5-3	"-" $0,7\text{H}_2 \cdot \text{O}, 3\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	51	36	12	11,3	64	98,5
сравни- тельный	"-" $0,7\text{H}_2 \cdot \text{O}, 3\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	52	36	10	11,6	63	98,2
5-4	"-" $0,31\text{H}_2 \cdot 0,45\text{Ca} \cdot 0,24\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	48	37	13	10,7	63	88,8
5-5	"-" $0,33\text{H}_2 \cdot 0,45\text{Ca} \cdot 0,05\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,17\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	35	43	20	7,8	58	96,8
5-6	"-" $0,33\text{H}_2 \cdot 0,02\text{Ce}_{2/3} \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,37\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	35	43	20	7,8	58	96,8
5-7	"-" $0,6\text{Ca} \cdot 0,4\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	35	43	20	7,8	58	96,8
сравни- тельный	"-" $0,6\text{Ca} \cdot 0,4\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30\text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	26,2	35	43	20	7,8	58	96,8

Таблица 6

При- мер	Состав катализато- ра:	Пиро- лизный бензин, г/ч	Состав раакционной смеси, мол. %			Бензол, г/ч	Выход бензо- ла, %
			Бензол	Толуол	Ксилол		
6-1	Na ZSM-5-катализатор; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $0,3\text{H}_2 \cdot 0,4\text{Ca} \cdot 0,07\text{Cr}_{2/3}$ $0,23\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 30 \cdot \text{Si} \cdot 64 \cdot \text{O}$	24,6	81	9	7	14,0	51

Т а б л и ц а 7

Пример	Состав катализатора	Исходный углеводород, г/ч	Температура, °C	Давление, кг/см²	V, ч¹	Н₂/углеводород, моль/моль	Состав реакционной смеси, мол.%				Степень превращения, %	Селективность, %
							Бензол	Толуол	Ксилол	Этилбензол		
7-1	NaY-цеолит Y-типа SiO₂/Al₂O₃=4,6 0,2H₂·0,8Na·Al₂·4,6·Si·13,2·O	Этилбензол 33,8	600	60	2,5	6	71	8	3	16	88	98
7-2	"- Псевдокумол 34,0	Псевдокумол 34,0	600	60	2,5	6,5	24	44	32	-	8	99
7-3	"- Кумол 33,6	Кумол 33,6	600	60	2,0	7,0	84	12	2	-	98	97,7

Т а б л и ц а 8

Пример	Состав катализатора	Толуол, г/ч	Состав реакционной смеси, мол.%				Степень превращения, %	Селективность, %
			Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
8-1	NaZSM-5-катализатор, SiO₂/Al₂O₃=60, Na₂ Al₂·60Si·124·O	23,5	12	87	0,4	-	12	~100
8-2	"- 0,4H₂ 0,15Ca 0,05 Cr₂O₃·0,45Na₂·Al₂ 60Si·124·O	23,5	39	44	16	0,3	5 6	98,8

Т а б л и ц а 9

Пример	Состав катализатора	Температура, °C	Давление, кгс/см²	V, ч ⁻¹	H ₂ /толуол, моль/моль	Состав реакционной смеси, мол. %			Скорость гидрокрекинга ароматических колец	Степень превращения, %	Селективность, %
						Бензол	Толуол	Ксилол			
10-1	NaY-цеолит										
	SK-40	600	60	2	6	63	30	4	1,1	70	98,3
	0,27H ₂ · 0,73Na ₂ Al ₂ · 4,6Si · 13,2 · O										
10-2	"	600	60	2	6	64	30	6,5	3,5	75	95,1
сравнительный	0,6H ₂ · 0,4Na ₂ Al ₂ · 4,6Si · 13,2 · O										

Т а б л и ц а 10

Пример	Катализаторы натриевого типа на основе ZSM-5	Состав реакционной жидкости, мол. %				Степень превращения, %	Селективность, %
		Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
11-1	Cs ⁺ -обменное соотношение 30%, H ⁺ -обменное соотношение 35%, 0,35H ₂ O · 30Cs ₂ · 0,35Na ₂ Al ₂ · 25Si · 54 · O	49	37	13	0,5	64	98,5
11-2	La ³⁺ -обменное соотношение 20%, H ⁺ -обменное соотношение 20%, 0,20H ₂ · 0,20La ₂ /3 · 0,60Na ₂ Al ₂ · 25Si · 54 · O	52	37	10	0,5	64	98,5
11-3	Sm ³⁺ -обменное соотношение 20%, H ⁺ -обменное соотношение 20%, 0,20H ₂ · 0,20Sm ₂ /3 · 0,60Na ₂ Al ₂ · 25Si · 54 · O	50	39	10	0,4	62	98,6
11-4	Ba ²⁺ -обменное соотношение 30%, H ⁺ -обменное соотношение 25%, 0,25H ₂ · 0,30Ba · 0,45Na · Al ₂ · 25Si · 54 · O	46	44	9	0,3	56	98,6

Т а б л и ц а 11

Пример	Катализаторы (основа натриевый цеолит типа ZSM-5)	Состав реакционной смеси			Степень превращения толуола, %	Селек- тивность в отноше- нии аро- матичес- кого кольца, %
		Бензол	Толуол	Ксилол		
13-1	$0,35 \text{ H}_2 \cdot 0,6 \text{ Ca} \cdot 0,05 \text{ Na}_2 \cdot$ $\text{Al}_2 \cdot 42 \text{ Si} \cdot 88 \cdot \text{O}$	46	39	13	62	92,3
13-2	$0,4 \text{ H}_2 \cdot 0,1 \text{ Ca} \cdot 0,5 \text{ Na}_2 \cdot$ $\cdot \text{Al}_2 \cdot 42 \text{ Si} \cdot 88 \cdot \text{O}$	49	38	11	63	98,2
13-3	$0,40 \text{ H}_2 \cdot 0,38 \text{ La}_{2/3} \cdot$ $0,22 \text{ Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 42 \text{ Si} \cdot$ $\cdot 88 \cdot \text{O}$	49	37	12	64	98,4
Сравни- тельный 13-4	$0,32 \text{ H}_2 \cdot 0,2 \text{ Pt} \cdot$ $0,48 \text{ Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot$ $42 \text{ Si} \cdot 88 \cdot \text{O}$	70	26	3	84	60

Т а б л и ц а 12

Пример	Условия реакции				Состав реакционной сме- си, мол. %			Степень превращения толуо- ла, %	Селек- тивность по аро- матичес- кому кольцу, %
	Темпе- ратура, °C	Давле- ние, кг/см ²	V, ч ⁻¹	H ₂ /то- луол моль/ /моль	Бензол	Толуол	Ксилол		
15-1	600	20	0,7	6	42	55	2,0	45	98,2
15-2	600	80	3,0	6	64	32	3,3	70	98,6

Т а б л и ц а 13

Пример	Катализатор (основа Na ZSM-5)	Состав реакционной смеси, мол. %				Степень превращения, толуола, %	Селективность превращения ароматического кольца, %
		Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
16-1	$0,45\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,35\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 90\text{Si} \cdot 184 \cdot \text{O}$	48	42	9	0,6	58	98,9
16-2	$0,35\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,35\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 90\text{Si} \cdot 184 \cdot \text{O}$	44	45	10	0,6	55	98,9
16-3	$0,4\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,4\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 90\text{Si} \cdot 184 \cdot \text{O}$	45	44	10	0,5	56	98,8
16-4	$0,35\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,35\text{K}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 90\text{Si} \cdot 184 \cdot \text{O}$	44	45	10	0,6	55	98,9
16-5	$0,45\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,35\text{K} \cdot \text{Al}_2 \cdot 90\text{Si} \cdot 184 \cdot \text{O}$	48	42	9	0,6	58	98,8

Т а б л и ц а 14

Пример	Катализатор (основа NaY)	Состав реакционной смеси, мол. %				Степень превращения, %	Селективность превращения ароматического кольца, %
		Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
17-1	$0,25\text{H}_2 \cdot 0,4\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,35\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	64	31	3,4	0,5	69	98,4
17-2	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Ce}_{2/3} \cdot 0,2\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,3\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	64	30	4,0	0,6	70	98,8
17-3	$0,2\text{H}_2 \cdot 0,1\text{Ca} \cdot 0,4\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,3\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	63	32	3,3	0,5	67	98,5
17-4	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,25\text{Cs}_2 \cdot 0,2\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,25\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	62	32	4,0	0,5	67	98,4

Пример	Катализатор (основа NaY)	Состав реакционной смеси, мол.%				Степень превращения, %	Селективность ароматического кольца, %
		Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
17-5	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,2\text{K}_2 \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,2\text{Na}_2\text{Al}_3 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	64	31	3,8	0,5	69	98,7
17-6	$0,5\text{H}_2 \cdot 0,01\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,01\text{La}_{2/3} \cdot 0,48\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	64	30	5,0	0,8	70	98,1
17-7	$0,2\text{H}_2 \cdot 0,01 \text{Cr}_{2/3} \cdot 0,79\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	62	33	3,1	0,5	67	98,4
17-8	$0,5\text{H}_2 \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,4\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	64	30	5,0	0,8	70	98,0
17-9	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,01\text{Ca} \cdot 0,69\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	65	30	3,5	0,6	70	98,3
17-10	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,03\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,6\text{Ca} \cdot 0,07\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 4,6\text{Si} \cdot 13,2 \cdot \text{O}$	63	32	4,2	0,5	68	98,2

Т а б л и ц а 15

Пример	Катализатор (основа Na ZSM-5)	Состав реакционной смеси, мол.%				Степень превращения, %	Селективность, %
		Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
18-1	$0,5\text{H}_2 \cdot 0,3\text{Ca} \cdot 0,2\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 200\text{Si} \cdot 404 \cdot \text{O}$	42	43	14	0,5	60	98,8
18-2	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,4\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 200\text{Si} \cdot 404 \cdot \text{O}$	43	44	12	0,4	56	99,1
18-3	$0,4\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,4\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 200\text{Si} \cdot 404 \cdot \text{O}$	44	42	13	0,5	58	98,8

Т а б л и ц а 16

Пример	Катализатор (основа NaX)	Состав реакционной смеси, мол. %				Степень превращения, %	Селективность, %
		Бензол	Толуол	Ксилол	Тяжелая ароматика		
19-1	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,2\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,2\text{Ca} \cdot 0,3\text{Na}_2\text{Al}_2 \cdot 2,5\text{Si} \cdot 9 \cdot \text{O}$	45	49	4,8	0,7	50	98,4
19-2	$0,42\text{H}_2 \cdot 0,1\text{Cr}_{2/3} \cdot 0,48\text{Na}_2 \text{Al}_2 \cdot 2,5\text{Si} \cdot 9 \cdot \text{O}$	45	49	5,0	0,7	51	98,5
19-3	$0,35\text{H}_2 \cdot 0,4\text{Ca} \cdot 0,25\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot 2,5\text{Si} \cdot 9 \cdot \text{O}$	46	47	5,2	0,7	53	98,4
19-4	$0,3\text{H}_2 \cdot 0,7\text{K} \cdot \text{Al}_2 \cdot 2,5\text{Si} \cdot 9 \cdot \text{O}$	43	52	4,0	0,5	48	99,0
19-5	$0,4\text{H}_2 \cdot 0,1\text{Cr}_{3/3} \cdot 0,5\text{K} \cdot \text{Al}_2 \cdot 2,5\text{Si} \cdot 9 \cdot \text{O}$	46	48	5,0	0,8	52	98,5

Составитель Н. Капитанова

Редактор И. Шулла Техред Л. Сердюкова

Корректор А. Тяско

Заказ 6692/58

Тираж 370

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4