



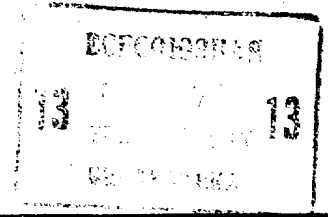
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1217243** **A**

CD 4 B 01 J 23/40,37/02, C 07 C 15/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2733200/23-04
(22) 06.03.79
(31) 7806424
(32) 07.03.78
(33) FR
(46) 07.03.86. Бюл. № 9
(71) Елф Юньон (FR)
(72) Даниель Дюпре и Мишель Гран (FR)
(53) 66.097.3(088.8)
(56) Патент Франции № 2169875,
кл. C 07 C 3/00, опублик. 1973.
Патент США № 4013734,
кл. 260-672 R, опублик. 1977.
(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ВОДНОГО ДЕАЛКИ-
ЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА И СПОСОБ ЕГО ПРИ-
ГОТОВЛЕНИЯ.
(57) 1. Катализатор для водного
деалкилирования толуола, содержащий
металл группы платины или смесь родия
и иридия в массовом соотношении
(1-5):1 и носитель γ -окись алюминия,
отличающийся тем, что,
с целью повышения селективности ка-
лизатора, он содержит γ -окись
алюминия, имеющую структуру шпинели
или псевдошпинели с удельной поверх-
ностью 80-350 м²/г, общим объемом
пор 0,4-0,8 см³/г, с диаметром зерен
1,2-3 мкм и с содержанием остаточного
сульфата 15-2000 ч./млн, при следу-
ющем содержании компонентов, мас. %:

Металл группы
платины или
смесь родия
и иридия в мас-
совом соотношении
(1-5):1
Носитель

0,15-2,0

Остальное

2. Катализатор по п. 1, от ли-
чающийся тем, что, с целью
повышения стабильности катализатора,
он дополнительно содержит марганец в
массовом соотношении марганец:металл
группы платины 1:1.

3. Способ приготовления катали-
затора для водного деалкилирования
толуола, включающий пропитку носи-
теля γ -окиси алюминия уксуснокислым
раствором соли металла группы пла-
тины до содержания его на носителе
0,15-2,0 мас. % с последующей сушкой,
прокалкой на воздухе, восстановлением
водородом при 400°C и обработкой
водяным паром при 450°C в течение
1 ч, отличающийся тем,
что, с целью получения катализатора
с повышенной селективностью и ста-
бильностью, перед пропиткой носитель
обрабатывают деионизированной водой
или раствором соляной или азотной
кислоты при pH 1,4-7,0, температуре
10-40°C в течение 1-30 ч.

(19) **SU** (11) **1217243** **A**

Изобретение относится к области катализаторов для водного деалкилирования ароматических углеводородов, в частности толуола, и к способам их приготовления.

Цель изобретения — повышение селективности катализатора за счет использования в качестве носителя γ -оксида алюминия с определенными физическими характеристиками при указанном содержании компонентов в катализаторе, а также за счет предварительной обработки носителя в определенных условиях.

Целью является также повышение стабильности катализатора за счет содержания марганца в определенном массовом соотношении к металлу группы платины.

Пример 1. Приготовление катализатора, содержащего 0,6 мас.% родия, нанесенного на γ -окись алюминия, подвергнутую предварительной обработке (катализатор 1).

Используемый носитель А представляет собой γ -окись алюминия очень высокой чистоты, имеющую следующие свойства: удельная поверхность 260 м²/г; объем пор 0,7 см³/г, содержание ионов натрия 14 ч./млн; содержание ионов сульфата 100 ч./млн, окись алюминия используют в форме вытянутых зерен диаметром 1,2 мкм.

Зерна носителя А в количестве 120 г подвергают сушке при 140°C в потоке воздуха, а затем охлаждают в эксикаторе. Затем их погружают в 275 см³ проточной воды (рН 7) при комнатной температуре и оставляют на пять часов, осуществляя при этом медленное перемешивание. Продукт фильтруют, промывают зерна 250 см³ проточной воды и затем извлекают, минуя сушку, для последующего погружения в раствор 2 г гидратированного хлорида родия в 320 см³ 0,03 н. уксусной кислоты. Растворение соли осуществляют путем постоянного перемешивания в течение 10–15 мин при комнатной температуре или при 30–40°C. Этот раствор темно-красного цвета должен быть абсолютно прозрачным.

Зерна постоянно перемешивают в течение 15 мин, после чего их оставляют в неподвижном состоянии на 14 ч. При этом родий полностью адсорбируется, жидкая фаза становится бесцветной. Зерна фильтруют, а затем их

промывают три раза проточной водой (100 см³). После этого катализатор сушат при 140°C в воздухе в течение четырех часов, далее его прокалывают в два этапа: в течение одного часа происходит постепенное повышение температуры от комнатной до 300°C, а затем в течение двух часов происходит повышение температуры до 500°C. Далее катализатор охлаждают в эксикаторе. Полученный катализатор восстанавливают потоком водорода при 400°C, а затем обрабатывают водяным паром при 450°C в течение 1 ч.

Содержание родия составляет 0,6 мас.%. Приготовленный таким образом катализатор (катализатор 1) в количестве 10 г помещают в реактор динамического действия с неподвижным слоем для проведения испытания в следующих условиях: температура неподвижного слоя катализатора 425°C, давление 2 бар, объем жидкого толуола, проходящего через единицу объема катализатора в час (VVH), 0,6; молярное отношение H₂O / толуол = 8; по прошествии 6 ч работы выходы (в молях) бензола, водорода окиси углерода, двуокиси углерода и металла, соответственно 0,655; 2,10; 0,05; 0,88; 0,35 относительно пропускаемого толуола; в таком случае выход бензола относительно подвергнутого конверсии толуола (селективность) составляет 0,88. По прошествии 24 ч процесса выходы бензола равны соответственно 0,60 и 0,89 относительно пропущенного и подвергнутого конверсии толуола.

Примеры 2–4. Различные катализаторы, содержащие 0,6 мас.% родия, готовят согласно способу, описанному в примере 1, но с использованием различных растворов предварительной обработки S вместо проточной воды.

Результаты представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что предварительная обработка в воде является более желательной, чем предварительные обработки кислотными растворами.

Примеры 4–7 (для сравнения). Для сравнения в примерах 4–7 даны результаты, полученные при использовании образцов катализатора с содержанием 0,6 мас.% родия, нанесенного на γ -окись алюминия, приготовлен-

ных согласно известному способу, с применением такой же окиси алюминия.

Металл вводят в носитель посредством пропитки в сухом или мокром состоянии. Согласно предлагаемому способу, результаты являются трудно воспроизводимыми, даже если сделать все необходимое для стандартизации этого способа.

В табл. 2 приведены результаты, полученные для активного (катализатор 4) и менее активного катализатора (катализатор 5).

Приготавливают пять образцов, которые пропитывают во влажном состоянии. В данном случае результаты являются хорошо воспроизводимыми. В табл. 2 представлены результаты, полученные для одного из них (катализатор 6).

В табл. 2 приводятся также данные для катализаторов, приготовленных согласно известному способу, содержащих 0,6 мас.% родия, нанесенного на окись алюминия (примеры 8 и 9).

Примеры 10-15. Катализатор, соответствующий примеру 1, так же, как и катализаторы 4 и 5, подвергают испытанию в течение 200 ч с целью оценки его стабильности.

Результаты даны в табл. 3.

Этот катализатор, полученный путем предварительной обработки γ -окиси алюминия, более стоек, чем обычные катализаторы. В случае всех этих катализаторов воздействие давления повышает их стабильность, но в случае использования катализатора необходимо воздействие слишком высокого давления, чтобы достигалась такая же стабильность, как и катализаторов в примере 1.

Пример 16. 30 г носителя, используемого для катализатора 1, подвергают сушке в потоке воздуха при 140°C, после чего охлаждают в эксикаторе. Затем его погружают в раствор 83 мг сульфата аммония в 20,5 см³ проточной воды. Объем раствора рассчитывают таким образом, чтобы вся жидкость абсорбировалась носителем. Затем этот носитель высушивают при 140°C в течение 2 ч, после чего подвергают прокалке при 500°C в течение одного часа и охлаждают в эксикаторе. Приготовленный таким образом носитель содержит ионы сульфата в количестве 2000 мас.ч. на млн. Его погружают в уксуснокис-

лый раствор (0,1 н. уксусная кислота) 0,5 хлорида родия, объем которого рассчитывают таким образом, чтобы была абсорбирована вся соль. Приготовленный таким образом катализатор сушат при 140°C, затем подвергают прокалке и дальнейшей обработке согласно примеру 1. Содержание металла в носителе составляет 0,6 мас.%.

Этот катализатор (7) в количестве 10 г подвергают испытанию в следующих условиях: температура 470°C, давление 2 бар, объем толуола, проходящего через единицу объема катализатора в час (VVH) 0,6; молярное отношение H_2O /толуол = 8; по прошествии шести часов степень конверсии составляет 18% и селективность процесса составляет 10%.

Примеры 17 и 18. Образцы катализаторов с содержанием введенного в них сульфата 100 ч./млн и 500 ч./млн (катализаторы 8 и 9) приготавливают согласно примеру 16, после чего их испытывают в тех же условиях, что и катализатор 7.

Достигаемые степени конверсии составляют соответственно 24% и 35% и селективность действия составляет 100% и 95%.

Примеры 19 и 20 (для сравнения). Согласно примеру 6, приготавливают катализатор с содержанием 0,6% родия, нанесенного на γ -окись алюминия с удельной поверхностью 80 м²/г (γ -окись алюминия PS), находящуюся в форме сфер диаметром 2-3 мм с содержанием сульфата 5000 ч./млн, равномерно распределенного по всей массе носителя. Этот катализатор (10) подвергают испытанию таким же образом, как в примере 5, при 470°C. По прошествии шести часов степень конверсии составляет 25%, селективность действия составляет 94%. Носитель, имеющий те же характеристики, что носитель катализатора 10, приготавливают таким образом, что содержание в нем остаточного сульфата составляет 2700 ч./млн. Согласно примеру 19 приготавливают катализатор (11) с содержанием 0,6 мас.% родия, который затем подвергают испытанию при тех же условиях при 470°C. По прошествии шести часов степень конверсии составляет 56%, селективность действия по отношению к бензолу составляет 86%.

Результаты примеров 16 и 20, которые показывают влияние сульфата на поведение родиевых катализаторов, нанесенных на окись алюминия, представлены в табл. 4.

П р и м е р ы 21-27. Катализаторы используемые в данных примерах, представляют собой родиевые катализаторы, нанесенные на предварительно обработанную в воде γ -окись алюминия, полученные согласно примеру 1, с различными содержаниями родия: 0,15% (катализатор 12), 0,3% (катализатор 13), 0,6% (катализатор 1), 1,2% (катализатор 14). Результаты представлены в табл. 5.

П р и м е р 28. Катализатор с содержанием 0,5% родия и 0,1% иридия, нанесенных на γ -окись алюминия (катализатор 15), готовят следующим образом: 30 г носителя подвергают предварительной обработке таким же образом, как описано в примере 1.

Затем его погружают в раствор, содержащий 0,410 г гидратированного хлорида родия и 0,080 г хлоридиевой кислоты в 80 см³ 0,03 н. уксусной кислоты. Растворение двух солей осуществляют при 40°C в течение одного часа.

Зерна катализаторов постоянно перемешивают в растворе в течение 15 мин, после чего их оставляют в спокойном состоянии на 14 ч. При этом указанные металлы полностью абсорбируются носителем: жидкая фаза, в которую погружены зерна, является прозрачной.

Приготовленный таким образом катализатор промывают, высушивают, прокаливают, восстанавливают и активируют, как описано в примере 1.

Этот катализатор в количестве 10 г подвергают испытанию в таких же условиях, как и в примере 1. По прошествии шести часов процесса выход бензола относительно пропущенного через катализатор толуола составляет 0,60 и выход относительно подвергнутого конверсии толуола составляет 0,91. По прошествии 24 ч указанные выходы бензола равны соответственно 0,56 и 0,92.

П р и м е р ы 29-32. Приготавливают различные биметаллические катализаторы согласно способу, описанному в примере 28, которые затем

подвергают испытанию в реакторе динамического действия в тех же условиях, что и в примере 1 (температура 425°C, давление 2 бар, объем толуола, проходящего через единицу объема катализатора в час (VVH) 0,6; молярное отношение воды / толуол = 8.

Полученные результаты представлены в табл. 6.

П р и м е р 33. Получение катализатора, содержащего 0,4% родия и 0,4% иридия. Получают катализатор, согласно методике примера 1, используя в качестве носителя γ -окись алюминия со следующими свойствами: удельная поверхность 350 м²/г; общий объем пор 0,8 см³/г; содержание остаточного сульфата менее 50 ч./млн, при этом предварительную обработку носителя осуществляют деионизированной водой (pH 7) при 40°C в течение 1 ч.

Исследование полученного катализатора при деалкилировании толуола проводят при давлении 2 бар, температура 425°C, VVH = 0,6 ч⁻¹ и молярном отношении вода/толуол = 8.

После 6 ч получают следующие результаты: активность 72%, селективность 91% (для того же катализатора, носитель которого не прошел предварительной обработки, активность 66%, селективность 86%).

П р и м е р 34. Получение катализатора, содержащего 2% родия.

Получают катализатор согласно примеру 1, используя в качестве носителя γ -окись алюминия (удельная поверхность 150 м²/г, общий объем пор 0,4 см³/г, содержание остаточного сульфата ниже 995 ч./млн, при этом предварительную обработку осуществляют при 10°C в течение 30 ч.

Полученный катализатор исследуют в условиях примера 33.

После 6 ч: активность 94%, селективность 72%.

П р и м е р 35. Получают три катализатора, содержащих соответственно 0,2%, 1% и 2% Rh на гамма окиси алюминия (удельная поверхность 350 м²/г, общий объем пор 0,8 см³/г, содержание остаточного сульфата 60 ч./млн), согласно методике примера 1, причем предварительную обработку носителя осуществляют при 24°C в течение 3 ч. Исследование катализаторов в условиях примера 33, результаты получают по истечении 6 ч:

Т а б л и ц а 1

При- мер	Катали- затор	S обработка носителя	Условия испытания				Результаты после 6 ч		Результаты после 24 ч	
			Темпе- ратура, °C	Дав- ление, бар	VVN	H ₂ O голуол	Степень конвер- сии, %	Селектив- ность, %	Степень конвер- сии, %	Селектив- ность, %
2	2	HCl 0,04 N pH=1,4	425	2	0,8	8	69	83	62	85
3	3	HNO ₃ 0,04 N pH=1,4	425	2	0,6	8	64	89	58	89,5
1	1	Проточная вода	425	2	0,6	8	74	88	67	89
(сравни- тельный)										

Т а б л и ц а 2

При- мер	Катали- затор	Способ пропитки	Условия испытания				Результаты после 6 ч		Результаты после 24 ч	
			Темпе- ратура, °C	Дав- ление, бар	VVN	H ₂ O голуол	Степень конвер- сии, %	Селектив- ность, %	Степень конвер- сии, %	Селектив- ность, %
4	4	Сухой	425	2	0,6	8	54	84,5	46	84,5
5	4	"	425	2	0,6	8	82	72,5	71	79
6	5	"	470	2	0,6	8	70	83,5	59	87
7	6	Влажный	425	2	0,6	8	61	86,5	51	87
8	-	"	460	1	0,5	4	60	90	-	-
9	-	-	470	1	1	4	48	89	-	-

0,2% Rh - активность 33%, селектив-
ность 89%; 1% Rh - активность 85%,
селективность 81%; 2% Rh - актив-
ность 94%, селективность 73%.
Примечание 36. Получают три
катализатора, содержащих соответ-
ственно 0,15%, 1% и 2% Pt на
носитель 260 м²/г, общий объем пор
0,7 см³/г, содержание остаточного
сульфата 80 ч./млн), согласно мето-
дике примера 1.
Предварительную обработку носи-
теля осуществляют при 250°С в течение
8 ч.
Исследование катализаторов про-
водят в условиях примера 33, но
при 460°С по истечении 6 ч: 0,15 Pt -
активность 4,5%, селективность 100%;
1% Pt - активность 27%, селектив-
ность 98%; 2% Pt - активность 45%,
селективность 95%.
Примечание 37. Получают три
катализатора, содержащих, соответ-
ственно, 0,15%, 1% и 2% Ir на
носитель 260 м²/г, общий объем пор
0,7 см³/г, содержание остаточного
сульфата 80 ч./млн), согласно мето-
дике примера 1.
Предварительную обработку носи-
теля осуществляют при 250°С в течение
8 ч.
Исследование катализаторов про-
водят в условиях примера 33, но
при 460°С по истечении 6 ч: 0,15 Pt -
активность 4,5%, селективность 100%;
1% Pt - активность 27%, селектив-
ность 98%; 2% Pt - активность 45%,
селективность 95%.
Примечание 38. Получают три
катализатора, содержащих, соответ-
ственно, 0,15%, 1% и 2% Ir на
носитель 260 м²/г, общий объем пор
0,7 см³/г, содержание остаточного
сульфата 80 ч./млн), согласно мето-
дике примера 1 при условии, что
предварительную обработку носителя
осуществляют при 250°С в течение 6 ч.
Исследование катализатора прово-
дят в условиях примера 36, резуль-
таты получены по истечении 6 ч:
0,15% Ir - активность 5%, селектив-
ность 90%; 1% Ir - активность 27%,
селективность 92%; 2% Ir - актив-
ность 48%, селективность 91%.
Примечание 39. Получают три
катализатора, содержащих соответ-
ственно 0,15%, 1% и 2% Pd на
носитель 260 м²/г, общий объем пор
0,7 см³/г, содержание остаточного
сульфата 70 ч./млн), согласно мето-
дике примера 1, при условии, что
предварительную обработку носителя
осуществляют при 250°С в течение
6 ч. Исследование катализаторов
проводят в условиях примера 36, но
по истечении 6 ч: 0,15% Pd -
активность 10%, селективность 98%;
1% Pd - активность 56%, селектив-
ность 97%; 2% Pd - активность 59%,
селективность 93%.

Примечание 39. Получают четыре
катализатора, содержащих 1% Mn и 1%,
соответственно, Rh, Ir, Pd, Pt, на
носитель 260 м²/г, общий объем пор
0,7 см³/г, остаточный сульфат
80 ч./млн), согласно методике примера 1
при условии, что предварительную обра-
ботку носителя осуществляют при
250°С в течение 6 ч.
Исследование катализаторов прово-
дят по истечении 6 ч: 1% Mn и 1% Pt -
активность 85%, селективность 84%;
1% Mn и 1% Pt - активность 27%,
селективность 98%; 1% Mn и 1% Ir -
активность 28%, селективность 93%;
1% Mn и 1% Pd - активность 45%,
селективность 98%.
По истечении 24 ч для: 1% Mn и
1% Rh - активность 80%, селектив-
ность 82%; 1% Mn и 1% Pt - актив-
ность 18%, селективность 97%, 1% Mn
и 1% Ir - активность 18%, селектив-
ность 93%; 1% Mn и 1% Pd - актив-
ность 98%, селективность 97%.
Присутствие Mn стабилизирует ката-
лизатор, а при отсутствии активности по
сследующим значениям активности по
истечении 24 ч: 1% Rh - активность
76%; 1% Pt - активность 15%, 1% Ir -
активность 15%; 1% Pd - активность
33%.
Примечание 40. Получают катали-
затор, содержащий 0,6% Rh на γ -окси-
си алюминия (удельная поверхность
150 м²/г, общий объем пор 0,40 см³/г,
содержание остаточного сульфата
990 ч./млн), согласно методике при-
мера 1, при условии, что предваритель-
ную обработку носителя осуществляют
при 400°С в течение 30 ч.
Исследование катализатора по исте-
чении 6 ч: активность 76%, селектив-
ность 88%.
Примечание 41. Получают катали-
затор, содержащий 0,6% Rh γ -окси-
алюминия (удельная поверхность
350 м²/г, общий объем пор 0,80 см³/г,
содержание остаточного сульфата
15 ч./млн, согласно методике приме-
ра 1, при условии, что предвари-
тельную обработку носителя осуществляют
при 100°С в течение 1 ч.
Исследование катализатора по исте-
чению 6 ч: активность 73%, селектив-
ность 87%.

Т а б л и ц а 3.

При- мер	Катали- затор	Температура, °C	Давление, бар	Результаты после							
				6 ч		24 ч		50 ч		200 ч	
				Степень конвер- сии, %	Селек- тивность, %	Степень конвер- сии, %	Селек- тивность, %	Степень конвер- сии, %	Селек- тивность, %	Степень конвер- сии, %	Селек- тивность, %
10	1	425	2	74	88	67	89	65	90	63	91
11	1	425	6	75	88	69	89	68	91	67	92
12	4	470	2	82	72,5	70	79	65	80	61	82
13	4	470	6	83	78	72	80	67	84	65	88
14	4	470	31	77	75	75	80	74	81	73	83
15	5	470	2	83,5	59	59	87	52,5	89	44	96

Т а б л и ц а 4

При- мер	Ката- лиза- тор	Остаточ- ное со- держание сульфата, ч./млн	Введение суль- фата, ч./млн	Результаты после 6 ч	
				Степень кон- версии, %	Селективность, %
16	7	100	2000	18	100
17	8	100	1000	24	100
18	9	100	500	35	95
6	5	100	0	70	83,5
19	10	5000	0	24	94
20	11	2700	0	56	86

Т а б л и ц а 5

При- мер	Катали- затор	Содержа- ние родия, %	Темпе- ратура, °С	Давле- ние, бар	Н ₂ О	
					углеводороды	V V H
21	12	0,15	440	2	8	1,2
22	13	0,30	440	2	8	1,2
23	1	0,60	440	2	8	1,2
24	14	1,2	440	2	8	1,2
25	12	0,15	440	2	8	0,3
26	13	0,30	440	2	8	0,6
27	14	1,2	440	2	8	2,4

Продолжение табл. 5

При- мер	Результаты после 6 ч		Результаты после 24 ч	
	Степень конвер- сии, %	Селективность, %	Степень конвер- сии, %	Селективность, %
21	26	87	20	86
22	43	88	37	87

Продолжение табл.5

При- мер	Результаты после 6 ч		Результаты после 24 ч	
	Степень конвер- сии, +	Селективность, %	Степень конвер- сии, %	Селективность, %
23	63	88	56	86
24	82	79	80	82
25	64	90	50	89
26	66	89	54	88
27	63	86	59	85

Т а б л и ц а 6

При- мер	Катали- затор	Содержание металла	Результаты после 6 ч		Результаты после 24 ч	
			Степень конвер- сии, %	Селектив- ность, %	Степень конвер- сии, %	Селектив- ность, %
28	15 (сравни- тельный)	0,5% Rh 0,1% Ir	66	91	60	92
29	16	0,6% Rh 1% Mn	72	90	66	90,5
30	16	0,5% Rh 0,1% Pt	63	92	50	92,5
31	17	0,5% Rh 0,1 Pd	61	92	50	93
32	18	0,5% Rh	63	89	56	90
1	1 (сравни- тельный)	0,6% Rh	74	88	67	89

Составитель Н. Путова

Редактор Г. Волкова

Техред. Т. Тулик

Корректор А. Обручар

Заказ 1006/62

Тираж 527

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4