

PATENTSCHRIFT 146 821

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	146 821	(44)	04.03.81	Int. Cl. ³	3 (51)	C 07 C 4/18 C 07 C 4/20
(21)	WP C 07 C / 216 928	(22)	15.11.79			
(31)	2688015	(32)	23.11.78	(33)	SU	

(71) siehe (72)

(72) Rabinovich, Georgy L.; Maslyansky, Gdal N.; Birjukova, Ljubov M.; Levitsky, Emmanuil A.; Volkova, Kira L.; Lukina, Zoya P.; Mozhaiko, Viktor N., SU

(73) siehe (72)

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Katalysator zum Entalkylieren von Alkylbenzolen

(57) Der Katalysator wird angewandt in der Erdölchemie bei der Synthese niedermolekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators, der einen hohen Grad der Selektivität des Verfahrens bei einem hohen Umwandlungsgrad des Ausgangsstoffes gewährleistet. Erfindungsgemäß enthält der Katalysator auf Aluminiumoxyd als Träger Rhodium oder Rhodium im Gemisch mit 0,1 bis 2 Gew.-% von einem anderen Edelmetall der VIII. Gruppe des Periodensystems und 0,003 bis 3 Gew.-% mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Schwefel, Selen oder Blei. Weiterhin enthält der Katalysator zur Steigerung der Ausbeute an Endprodukt 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens ein Element aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Kupfer, Vanadin sowie 0,01 bis 5 Gew.-% eines der Elemente aus der Alkalimetall- oder Erdalkalimetallgruppe oder Gemische davon.

216928 -4-

Berlin, den 2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Katalysator zum Entalkylieren von Alkylbenzolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Synthese in der Erdölchemie und betrifft insbesondere Katalysatoren zum Entalkylieren von Alkylbenzolen und von Fraktionen aromatisierter Benzine durch Umwandlung in Anwesenheit von Wasserdampf.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird zum Entalkylieren von Alkylbenzolen, vorzugsweise Toluol, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen C_9-C_{10} , Fraktionen von aromatisierten Reformingbenzinen und von hydrogereinigten Benzinen der Pyrolyse, die aromatische und nichtaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, eingesetzt.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ermöglicht die Gewinnung von niedermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere die Gewinnung von Benzol.

Das Benzol stellt den wertvollsten aromatischen Kohlenwasserstoff dar. Es wird weitläufig zur Gewinnung einer Vielzahl von Zwischenprodukten verwendet, beispielsweise Zyklohexan, Äthylbenzol, Cumol, Anilin, die ihrerseits zur Herstellung von Kunststoffen, Synthefasern, Kautschuk und Farbstoffen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Benzol wird hauptsächlich durch katalytisches Reformieren von engen Benzinfraktionen an Aluminiumplatinkatalysatoren

216928

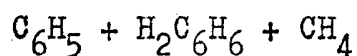
-2-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

gewonnen. Ein wesentlicher Benzolanteil wird auch durch Entalkylieren von Toluol in Anwesenheit von Wasserstoff (Hydrodealkylierung) erzeugt.



Bekannt sind Katalysatoren zum Entalkylieren von Alkylbenzolen in Anwesenheit von Wasserdampf, die als katalytisch wirksame Substanz Nickel enthalten (US-PS 3 634 532, DE-PS 2 049 151).

Der hauptsächliche Nachteil der Nickelkatalysatoren besteht in der äußerst niedrigen Stabilität dieser Katalysatoren. Die Betriebsperiode zwischen den Neuauffrischungen solcher Katalysatoren beschränkt sich auf einige wenige Stunden.

Bekannt sind weiterhin Katalysatoren, die Metalle der Platingruppe enthalten, die auf einen porösen inaktiven Träger, meistens Aluminiumoxyd, aufgetragen sind (SU-Urheberschein Nr. 198310, DE-PS 1 793 129, US-PS 3 595 932). Zur Anwendung kommen verschiedene Modifikationen des Aluminiumoxyds, beispielsweise $\bar{\eta}$, $\bar{\eta}$, $\bar{S}$, $\bar{\theta}$, α -Formen, sowie Alumosilikate. Die katalytische Wirksamkeit der erwähnten Katalysatoren wird durch Zugabe von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Metallen der Untergruppe Eisen (Eisen, Kobalt, Nickel), der Untergruppe Chrom (Chrom, Molybdän, Wolfram), der Untergruppe Vanadium (Vanadium, Niobium, Tantal), Kupfer sowie durch die Zufuhr von den der Lantan und Aktiniumgruppe angehörenden Elementen verstärkt (US-PS 3 436 433, 3 436 434, 3 649 706, 3 649 707, 3 848 014, GB-PS 1 313 941, JP-Anmeldung Nr. 74 126 630).

216928

-3-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Die vorstehend angeführten bekannten Katalysatoren zum Entalkylieren in Anwesenheit von Wasserdampf besitzen in bezug auf ihre Stabilität größere Aussichten als nickelhaltige Kontakte.

Der Nachteil solcher Katalysatoren besteht im hohen Anteil der Nebenreaktionen der Benzolringsspaltung, wodurch die Selektivität der Benzolbildung herabgesetzt und letztlich die Endproduktausbeute vermindert wird.

Außerdem wird mit den bekannten Katalysatoren eine einigermaßen befriedigende Selektivität der Entalkylierung von 90 bis 95 Mol-% gegenüber der theoretisch möglichen nur bei einem relativ niedrigen Grad der Rohstoffumwandlung (40 bis 60 %) erzielt.

Eine Erhöhung des Grades der Rohstoffumwandlung beispielsweise auf Kosten einer Temperaturerhöhung zieht eine weitere Herabsetzung der Selektivität des Verfahrens und hiermit eine Erhöhung der Verluste des teuren Kohlenwasserstoff-Rohstoffs nach sich.

Unter den Metallen der Platingruppe weist Rhodium, das auf Aluminiumoxyd aufgetragen ist, die größte Aktivität auf (SU- Urheberschein Nr. 198 310, DE-PS 1 793 124). Der Hauptnachteil des Alumorhodiumkatalysators besteht in seiner niedrigen Selektivität in der Reaktion der Toluolenmethylierung, die 90 Mol-% bei einer Umwandlung von 60 % des Toluols beträgt, was einer Benzolausbeute von 54 Mol-% entspricht.

216928

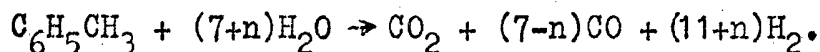
-4-

2.6.1980

WP G 10 G/216 928

56 565 / 11

Während des Verfahrens der Entalkylierung in Anwesenheit von Wasserdampf zu Benzol zerfallen die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe neben der Hauptreaktion vollständig bis zu Kohlenoxyd und Wasserstoff, beispielsweise:



Das Verhältnis der Produkte der Hauptreaktion beim Entalkylieren zur gesamten Umwandlung der Kohlenwasserstoff-Rohstoffe kennzeichnet die Selektivität des Entalkylierens, die für das Entmethylieren von Toluol wie folgt angeführt werden kann:

$$\text{Selektivität, Mol-\%} = \frac{\text{Benzol ausbeute, Mol-\%}}{\text{Toluolumwandlung, \%}} \cdot 100$$

Die Selektivität des Verfahrens wird durch die Eigenschaften des eingesetzten Katalysators bestimmt.

Eine höhere Selektivität weisen Katalysatoren auf, bei denen außer Rhodium andere Elemente anwesend sind, die zur Erhöhung der Selektivität der Entalkylierung beitragen.

Bekannt ist ein Katalysator, der folgende Stoffe in Gewichtsprozent enthält: Rhodium - 0,9, Chromoxyd - 10, Eisenoxyd - 1,0, Kaliumoxyd - 2,0 (das übrige Aluminiumoxyd) (US-PS 3 436 433). Gemäß der Beschreibung wurde am bekannten Katalysator die Reaktion des Toluolentmethylierens in Anwesenheit von Wasserdampf durchgeführt.

216928

-5-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Der hauptsächliche Nachteil des bekannten Katalysators besteht darin, daß seine Selektivität in der vorliegenden Reaktion relativ gering ist und 94,9 Mol-% beträgt. Einen Nachteil stellt auch der Umstand dar, daß diese Selektivität bei einem unzureichenden Grad der Toluolumwandlung in einem Durchgang, der ca. 50 % beträgt, erzielt wurde. Eine Erhöhung der Toluolumwandlung wird, wie vorstehend angeführt, eine noch stärkere Abnahme der Selektivität des Entmethylierens nach sich ziehen, d. h. eine Verringerung der Benzolausbeute, bezogen auf die Menge des an der Reaktion beteiligten Toluols.

Promotoren, die im besagten Patent angeführt sind, gewährleisten nicht, daß die Selektivität der Toluolentmethylierung 95 Mol-% bei einem hohen Umwandlungsgrad des Rohstoffs (über 50 %) überschreitet.

Trotz der augenscheinlichen Vorteile des Entalkylierens in Anwesenheit von Wasserdampf ist bis jetzt keine industrielle Technologie eines solchen Verfahrens entwickelt worden, da kein Katalysator bekannt ist, der eine Selektivität und eine Stabilität aufweist, die für die Verwirklichung des industriellen Prozesses genügen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Beseitigung der angeführten Nachteile, insbesondere in der Bereitstellung eines Katalysators zur Entalkylierung der Alkylbenzole und der Fraktionen aromatisierter Benzine, der einen hohen Grad der Selektivität des Verfahrens bei einem

216920

-6-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

hohen Umwandlungsgrad des Ausgangsrohstoffes gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine Änderung der Zusammensetzung des Katalysators die Selektivität des Entalkylierungsprozesses bei einem hohen Grad der Umwandlung des Ausgangsrohstoffes zu erhöhen.

Die gestellte Aufgabe wurde gelöst durch einen Zusatz zum Katalysator, der Metalle der Platingruppe enthält, vorzugsweise Rhodium auf Aluminiumoxyd, von mindestens einem von den nachstehend angeführten Elementen: Schwefel, Selen, Blei. Der Zusatz eines jeden der angeführten Elemente bewirkt eine scharfe Erhöhung der Selektivität des Entalkylierens.

Die Hauptziele und alle anderen Ziele der vorliegenden Erfindung wurden dadurch erreicht, daß der Katalysator zum Entalkylieren von Alkylbenzol und von Fraktionen aromatisierter Benzine, der mindestens eines von den Elementen der Platingruppe in der Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% auf einem Träger enthält, erfindungsgemäß auch mindestens eines der Elemente enthält, das aus der Gruppe Schwefel, Selen oder Blei gewählt wird und in der Menge 0,003 bis 3,0 Gew.-% vorhanden ist.

Es wurde festgestellt, daß auch geringfügige Mengen von Schwefel (Ca. 0,003 Gew.-%), die manchmal im Aluminiumoxyd als Verschmutzungen enthalten sind, eine erhebliche Erhöhung der Selektivität der Entalkylierkatalysatoren bewirken. Durch den Zusatz von Schwefel zum Katalysator in größeren

216928 -7-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Mengen kann eine äußerst hohe Selektivität erzielt werden, die 100 % beträgt. Hierbei muß das Entalkylieren bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden.

Die Tatsache, daß Schwefel als Promotor für Entalkylierkatalysatoren eingesetzt werden kann, war unerwartet, da gemäß dem JP-PS Nr. 7 486 326 Schwefel ein starkes Gift darstellt und die Notwendigkeit einer sorgfältigen Reinigung des Rohstoffes von schwefelhaltigen Verbindungen bedingt.

Die Wirkung von Selen und Blei ist mit der Wirkung des Schwefels identisch, und die Selektivität der erzielbaren Katalysatoren ist ebenso hoch wie die Selektivität der Katalysatoren mit Schwefel.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Katalysator Schwefel bzw. Selen in einer Menge von 0,003 bis 0,1 Gew.-%. Der erfindungsgemäße Katalysator kann anstatt des Schwefels bzw. Selens Blei in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

Der durch den Zusatz von Schwefel, Selen und Blei zum Katalysator, der Rhodium oder Rhodium in einem Gemisch mit anderen Edelmetallen der VIII Gruppe des Periodensystems auf Aluminiumoxyd enthält, und insbesondere zum Alumorhodiumkatalysator bedingte Effekt wird noch gesteigert, falls die neuen Zusätze (Schwefel, Selen, Blei) in den Katalysator gleichzeitig mit den Zusatzstoffen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Kupfer, Vanadium in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% eingeführt werden.

216928 -8-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Außerdem werden dem Katalysator zur Erhöhung der Stabilität und Herabsetzung der Koksbildung Alkalimetalle bzw. Erdalkalimetalle in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt.

Die bevorzugten Zusammensetzungen des Katalysators zum Entalkylieren von Alkylbenzolen sind:

Katalysator mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%):

Rhodium 0,1-1; Schwefel 0,005 - 0,1; Kupfer 0,05 - 2;

Kalium 0,05 - 3, alles übrige Aluminiumoxid;

Katalysator mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Rhodium 0,1 - 1; Schwefel 0,005 - 0,1; Eisen 0,1 - 3;

Kalium 0,05 - 3, alles übrige Aluminiumoxid;

Katalysator mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Rhodium 0,1 - 1, Blei 0,01 - 1; Eisen 0,1 - 3; Kalium 0,01 - 2,0, alles übrige Aluminiumoxid;

Katalysator mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Rhodium 0,1 - 1; Blei 0,01 - 1; Kupfer 0,05 - 2; Kalium 0,01 - 2;

Katalysator mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Rhodium 0,1 - 1,0; Schwefel 0,005 - 0,1; Kupfer 0,05 - 2;

Kalium 0,05 - 3; Magnesium 0,05 - 0,3, alles übrige Aluminiumoxid;

Katalysator mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%:

Rhodium 0,1 - 1,0; Schwefel 0,005 - 0,1; Eisen 0,1 - 3,0;

216928

-9-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Kalium 0,05 - 3; Magnesium 0,05 - 0,3; alles übrige Aluminiumoxid.

In den vorstehend angeführten Kompositionen kann Schwefel vollständig bzw. teilweise durch Selen ersetzt werden.

Das Entalkylierungsverfahren wird mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren bei Temperaturen von 400 bis 700 °C, vorzugsweise 450 bis 650 °C, bei Drücken vom atmosphärischen bis zu 30 atm, vorzugsweise 1 bis 15 atü, einer volumetrischen Durchströmungsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffrohstoffes von 0,3 bis 10 Volumen je ein Katalysatorvolumen pro Stunde, vorzugsweise 1 bis 3, bei einem Molverhältnis Wasserdampf zu Kohlenwasserstoff 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10, durchgeführt. Als Rohstoff werden Toluol, Xylole, Athylbenzol, Mischung der aromatischen Kohlenwasserstoffe C₆ - C₁₀, Fraktionen des katalytischen Reformingverfahrens, die neben aromatischen Kohlenwasserstoffen auch nichtaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, Fraktionen der hydrogereinigten Benzine der Pyrolyse, die Benzol, Toluol, aromatische C₈-C₉ und nichtaromatische Kohlenwasserstoffe (paraffinische und naphthanische) enthalten, verwendet.

Das Hauptprodukt des erfindungsgemäßen Entalkylierungsverfahrens ist Benzol, als Nebenprodukt fällt ein wasserstoffhaltiges Gas an, das als Brennstoff bzw. zur Gewinnung von Wasserstoff Verwendung findet. Die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen C₉-C₁₀ als Rohstoff ermöglicht es, als Hauptprodukt Benzol, Toluol und Xylole zu gewinnen. Produkte, die kein praktisches Interesse darstellen, z. B.

216928 -10-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Toluol, können in den Entalkylierungsprozeß zurückgeführt werden, um die Ausbeute der wertvolleren Produkte, beispielsweise Benzol, zu erhöhen.

Erfindungsgemäß ist der Träger Aluminiumoxyd mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis 400 m²/g und einem Gesamtvolumen der Poren von 0,3 bis 1,2 cm³/g.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist nicht ausschlaggebend für die Erzielung der dem Katalysator zukommenden Eigenschaften. Aus diesem Grunde können verschiedene bekannte Herstellungsverfahren verwendet werden. Die Bestandteile des Katalysators werden auf den Träger durch einmaliges Durchtränken oder aber durch wiederholtes Durchtränken der Trägersubstanz mit einer wässrigen Lösung bzw. jeder anderen tauglichen Lösung der Verbindungen der besagten aktiven Substanzen aufgebracht. Die Komponenten können auch in die Aluminiumhydroxypaste eingebracht werden mit nachfolgendem Granulieren und Trocknen.

Das Durchtränken kann entweder mit einem Volumen der Lösung, das dem Gesamtvolumen der Poren der Trägersubstanz gleich ist, oder aber mit einem Volumen der Lösung, das größer ist als das Gesamtvolumen der Poren, durchgeführt werden, wobei die überschüssige Lösung abgeführt bzw. das überschüssige Wasser verdampft wird.

Als lösbare Metallsalze können Halogenverbindungen, Hydrokarbonate, Nitrate, Formiate, Azetate, Oxalate, Säuren und ihre Ammoniumsalze verwendet werden. Aber beim Einführen der Metalle in den Katalysator muß die Verwendung

216928

-11-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

von schwefelhaltigen Salzen (Sulfate, Sulfite) beschränkt bzw. ausgeschlossen werden, da hierbei gleichzeitig mit dem Metallkation dem Katalysator Schwefel in einer Menge zugesetzt wird, die gegenüber der optimal erforderlichen Schwefelmenge im Katalysator einen Überschuß darstellt.

Das Schwefel in streng vorgegebenen Mengen kann dem Katalysator wie durch Tränkung der Trägersubstanz mit einer wässrigen Lösung von Säuren (Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Schwefelwasserstoffsäure) bzw. von Salzen dieser Säuren, als auch durch Tränkung dieser Substanz mit Lösungen organischer Verbindungen (Merkaptan, Thioalkohol, Thioäther, Thiophen u. dgl. m) zugesetzt werden. Bequemer ist es, Schwefel mit Hilfe von Verbindungen zuzusetzen, die die Gruppen SO_4 und SO_3 enthalten. Selen kann durch Tränkung der Trägersubstanz mit Lösungen von Selen-säure bzw. seleniger Säure oder mit Lösungen der Salze dieser Säuren zugesetzt werden. Für den Zusatz von Blei werden seine löslichen Verbindungen, beispielsweise Bleichloride und Bleiazetate, verwendet.

Beim getrennten Aufbringen der Komponenten auf das Aluminiumoxyd können zwischen den einzelnen Tränkstufen, das Trocknen des Katalysators bei 100 bis 200 °C ausgenommen, das Glühen bei einer Temperatur von 300 bis 600 °C und/oder die Reduktion mit Wasserstoff bzw. einem wasserstoffhaltigen Gas bei einer Temperatur von 250 bis 550 °C durchgeführt werden. Nachdem die letzte Komponente aufgetragen worden ist, wird der Katalysator bei 100 bis 200 °C getrocknet und an-

216928

-12-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

schließlich in einem Luft- bzw. Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 300 bis 600 °C ausgeglüht. Vor der Berührung mit den alkyларomatischen Kohlenwasserstoffen wird der durchgeglühte Katalysator mit Wasserstoff bzw. einem wasserstoffhaltigen Gas bei einer Temperatur von 250 bis 550 °C reduziert, um die sich beim Glühen bildenden Metalloxyde in die reduzierte aktive Form überzuführen.

Die Elemente der Platingruppe befinden sich auf dem reduzierten Katalysator hauptsächlich im metallförmigen Zustand. Die Alkali- und Erdalkalimetalle liegen in Oxydform vor und bilden wahrscheinlich mit Aluminiumoxyd Verbindungen vom Typ der Aluminäte. Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Vanadium, Kupfer und Blei liegen wahrscheinlich teilweise im reduzierten Zustand und teilweise in Ionenform vor. Schwefel und Selen liegen im durchgeglühten Katalysator immer entsprechend als Sulfat und Selenationen vor, können aber im reduzierten Katalysator als Sulfide und Selenide der Metalle vorliegen.

Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt gegenüber bekannten Katalysatoren folgende Vorteile:

- Es wird eine größere Selektivität des Entalkylierens und entsprechend eine größere Ausbeute der Zielprodukte in bezug auf die an der Reaktion beteiligten Stoffe gewährleistet;
- es gelingt das Verfahren bei einem höheren Umwandlungsgrad des Rohstoffes je Durchgang ohne erhebliche Herab-

216928

-13-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

setzung der Selektivität des Verfahrens durchzuführen;

- es wird eine hohe Stabilität des Katalysators gewährleistet.

Ausführungsbeispiel

Zwecks besseren Verständnisses der vorliegenden Erfindung werden konkrete Beispiele der Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Katalysators zum Entalkylieren von Alkylbenzolen, vorzugsweise Toluol, und Reaktionen aromatischer Benzine angeführt.

Beispiel 1

Der Katalysator besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium 0,6

Schwefel 0,003

Trägersubstanz - das übrige.

Der Katalysator wird wie folgt hergestellt:

100 g der Trägersubstanz, die bei 550 °C 2 Stunden lang durchgeglüht ist, wird mit 120 ml einer wässrigen Lösung durchtränkt, die 0,6 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat und 2,4 ml wasserfreie Essigsäure enthält. Der Wasserüberschuß wird bei 50 °C und ununterbrochenem Umrühren eingedampft. Nach dem Eindampfen wird der Katalysator bei 130 °C 3 Stunden lang getrocknet und in einem Luftstrom geblüht, dessen Temperatur allmählich bis auf 500 °C erhöht wird. Das Durchglühen bei 500 °C dauert 2 Stunden.

216928

-14-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Als Träger wird fabrikmäßiges γ -Aluminiumoxyd benutzt, in Kugeln von 2,5 mm Durchmesser. Die spezifische Oberfläche des Trägers ist gleich $230 \text{ m}^2/\text{g}$, das gesamte Volumen der Poren beträgt $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Träger enthält 0,003 Gew.-% Schwefel (als Beimengung).

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 angeführt.

Der Katalysator wurde einer Prüfung bei der Entmethylierreaktion von Toluol in Anwesenheit von Wasserdampf unterzogen.

Das Toluol ist zur Überprüfung der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren als Modellkohlenwasserstoff gewählt worden, da das Entalkylieren von Toluol am schwersten und mit geringerer Selektivität als das Entalkylieren der aromatischen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ vor sich geht.

Das Entalkylieren von Toluol in Anwesenheit von Wasserdampf bei atmosphärischem Druck wurde in einem Quarzreaktor von 16 mm Durchmesser durchgeführt, der mit einer Tasche für ein Thermoelement von 4 mm Durchmesser ausgerüstet ist. $3,2 \text{ cm}^2$ der durchgeglühten Katalysatorsubstanz wurden in den Reaktor eingefüllt, mit Wasserstoff reduziert, der mit einer Geschwindigkeit von 6 l/h und allmählicher Erhöhung der Temperatur (während dreier Stunden) bis auf 500°C durch den Reaktor geführt wurde, und für zwei Stunden bei dieser Temperatur stehengelassen. Nach Abschluß der Reduktion gab man in den Reaktor 6 ml/h Wasser, schaltete die Wasserstoffzufuhr ab und stellte die für den Versuch erforderliche

216928

-15-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Temperatur ein, worauf Toluol mit einer Geschwindigkeit von 6 ml/h zugeführt wurde. Das aus dem Reaktor austretende Dampfgasgemisch wurde periodisch einer chromatographischen Analyse, die nach der Eluierungstechnik aufgebaut wurde, unterzogen.

Die Produkte und der Rohstoff, der an der Reaktion nicht teilgenommen hat, wurden nach je 6 Stunden ausgebracht, wobei man die kohlenwasserstoffhaltige Schicht abtrennte. Die Analyse der gasförmigen und flüssigen Produkte wurde nach dem Verfahren der Gaschromatographie durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen der Katalysatoren und die Verhältnisse beim Durchführen der Prüfungen sind in den Tabellen 1 bis 5 angeführt.

Beispiel 2

Der Katalysator 2 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Schwefel - 0,001

Trägersubstanz - das übrige.

Der Katalysator wird wie folgt hergestellt:

100 g der Trägersubstanz werden mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,6 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat und 2,4 ml wasserfreier Essigsäure enthält. Die anderen Arbeitsverrichtungen werden auf die in Beispiel 1 beschriebene Art und Weise durchgeführt.

216928 -16-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Als Träger wird ein in bezug auf Schwefel besonders reines γ -Aluminiumoxyd verwendet. Die physikalisch-chemischen Charakteristika sind den in Beispiel 1 angeführten nahe. Die Trägersubstanz enthält als Beimengung Schwefel in der Menge von 0,001 Gew.-%.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 3

Der Katalysator 3 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Schwefel - 0,023

Trägersubstanz - das übrige.

Der Katalysator wird wie folgt hergestellt:

100 g der Trägersubstanz, die in Beispiel 1 beschrieben worden ist, werden mit 60 ml einer Lösung getränkt, die 0,02 g Schwefel in Form von Ammoniumsulfat enthält, 3 Stunden lang bei der Temperatur von 130 °C getrocknet und erneut mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,6 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat und 2,4 ml wasserfreie Essigsäure enthält. Die anderen Arbeitsverrichtungen sind mit denen in Beispiel 1 beschriebenen identisch.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 4

Der Katalysator 4 besteht (in Gew.-%) aus:

216928 -17-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Rhodium - 0,6

Schwefel - 0,09

Trägersubstanz - das übrige.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 3 beschriebenen identisch, aber die erste Trärlösung bringt in die Trägersubstanz 0,09 g Schwefel in Form von Ammoniumsulfat ein.

Die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse zeigen, daß der Zusatz von Schwefel zum Alumorhodiumkatalysator die Selektivität der Toluolentmethylierung erhöht. Die Temperaturen in den Beispielen 3, 4 wurden derart gewählt, daß die Umwandlung des Toluols ca. 60 bis 70 % betrug. Die Erhöhung des Schwefelgehalts im Katalysator bedingt eine Erhöhung der Temperatur des Prozesses, die für die Aufrechterhaltung eines ausreichend hohen Grades der Rohstoffumwandlung erforderlich ist, aber die Erhöhung der Temperatur erzeugt keine nachteilige Wirkung auf die Selektivität des Entmethylierens.

Beispiel 5

Der Katalysator 5 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,55

Eisen - 1,8

Schwefel - 0,003

Kalium - 1,5

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

216928

-18-

2.6.1980

WP G 10 G/216 928

56 565 / 11

100 g der Trägersubstanz, die in Beispiel 1 beschrieben worden ist, wird mit 60 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,57 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 1,87 g Eisen in Form von Eisen(II)-chlorid-4-Hydrat, 1,56 g Kalium in Form von Kaliumnitrat und 2,5 ml wasserfreie Essigsäure enthält. Nach einem 24stündigen Abstellenlassen wird der Katalysator je drei Stunden lang bei Temperaturen von 50, 110 und 130 °C getrocknet, hiernach in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 400 °C 2 Stunden lang ausgeglüht.

Die Ergebnisse der Prüfungen der Katalysatoren, entsprechend den Beispielen von 5 bis 14, sind in Tabelle 2 angeführt.

Die Versuche mit erhöhtem Druck wurden in einem stählerenen Rohrreaktor von 36 mm Durchmesser durchgeführt, der mit einer Tasche für ein Thermoelement von 8 mm Durchmesser ausgerüstet war. In den Reaktor wurden 60 cm³ der durchgeglühten Katalysatorsubstanz eingefüllt und mit Wasserstoff reduziert. Der Wasserstoff wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 l/h dem Reaktor zugeführt und allmählicher Erhöhung seiner Temperatur bis auf 500 °C (während 8 Stunden).

Die Katalysatorsubstanz ließ man bei dieser Temperatur 2 Stunden lang stehen. Nach Abschluß der Reduktion führt man dem Reaktor Wasser zu, schaltete die Wasserstoffzufuhr ab und stellte die für den Versuch erforderliche Temperatur ein, worauf in den Reaktor das Toluol bzw. das Reformingbenzin gegeben wurde.

Flüssige Produkte der Reaktion wurden in einem Kühler niedergeschlagen, worauf die gasförmigen Produkte von den flüssigen in einem Gasabscheider getrennt wurden.

216928 -19-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Prüfungsbedingungen:

Druck - atmosphärisch

Volumengeschwindigkeit der Toluolzufuhr - $1,8 \text{ h}^{-1}$

Molverhältnis Wasser: Toluol - 6

Dauer des Versuches - 3 h

Tabelle 1

Zusammensetzung des Katalysators	Tempe- ratur, °C	Toluol- umwand- lung, %	Benzol aus- beute, Mol-%	Selektivität der Entmethy- lierung, Mol-%
Katalysator	430	39,4	34,3	87,8
gemäß Beispiel	460	56,3	47,1	83,7
1	480	82,7	65,5	79,2
Katalysator ge- mäß Beispiel 2	460	56,7	46,2	81,3
Katalysator ge- mäß Beispiel 3	480	68,8	63,5	92,4
Katalysator ge- mäß Beispiel 4	620	60,3	59,2	98,2
	650	83,2	79,4	95,4

Beispiel 6

Der Katalysator 6 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,55

Eisen - 1,8

216928 -20-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Schwefel - 0,008

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

100 g der in Beispiel 1 beschriebenen Trägersubstanz werden mit 60 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 1,87 g Eisen in Form von Eisen(II)-chlorid-4-Hydrat und 0,005 g Schwefel in Form von Kaliumsulfat enthält. Nach einem 24stündigen Abstehenlassen wird der Katalysator 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 130 °C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei der Temperatur von 550 °C ausgeglüht. Nach dem Ausglühen wird die Katalysatorsubstanz mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,57 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 1,54 g Kalium in Form von Kaliumnitrat und 4,8 ml wasserfreier Essigsäure enthält. Der Katalysator steht 24 Stunden lang, wonach er bei Temperaturen von 50, 110 und 130 °C je 3 Stunden lang für jede Temperatur getrocknet und anschließend in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 400 °C 2 Stunden lang ausgeglüht wird. Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 7

Der Katalysator 7 besteht (in Gew.%) aus:

Rhodium - 0,6

Eisen - 1,6

Kalium - 1

Magnesium - 0,2

216928

-21-

2.6.1980

WP C10 G/216 928

56 565 / 11

Schwefel - 0,023

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

100 g der in Beispiel 1 beschriebenen Trägersubstanz wird mit 60 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,02 g Schwefel in Form von Ammoniumsulfat enthält, hiernach 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 130 °C getrocknet und anschließend in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 550 °C ausgeglüht (2 Stunden lang). Nach dem Ausglühen wird der Katalysator mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,62 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 1,86 g Eisen in Form von Eisen(III)-nonahydrat, 1,03 g Kalium in Form von Kaliumnitrat, 0,21 g Magnesium in Form von Magnesiumnitrat und 4,8 ml wasserfreie Essigsäure enthält. Nach einer 3stündigen Standzeit wird das überschüssige Wasser mit einem Luftstrom, der bis auf 50 °C erhitzt ist, eingedampft, wobei die Substanz ununterbrochen umgerührt werden muß, hiernach wird der Katalysator bei Temperaturen von 50, 110 und 130 °C je 3 Stunden lang bei jeder Temperatur getrocknet und anschließend in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 400 °C ausgeglüht. Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 8

Der Katalysator 8 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Palladium - 0,1

216928

-22-

2.6.1980

WP G 10 G/216 928

56565 / 11

Eisen - 1,84
Nickel - 0,3
Kalium - 1,0
Magnesium - 0,2
Schwefel - 0,023

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 7 angeführten Verfahren identisch. Der Unterschied besteht nur darin, daß der zweiten Tränklösung zusätzlich 0,31 g Nickel in Form von Nickelnitrat-6-Hydrat und 0,1 g Palladium in Form von Palladiumdichlorid zugesetzt werden.

Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 9

Der Katalysator 9 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6
Platin - 0,1
Eisen - 1,8
Kobalt - 0,4
Kalium - 1,0
Magnesium - 0,2
Schwefel - 0,023
Trägersubstanz - das übrige.

Das Herstellungsverfahren ist mit dem in Beispiel 7 beschriebenen identisch. Der Unterschied besteht nur darin, daß der zweiten Tränklösung zusätzlich 0,42 g Kobalt in Form

216928

-23-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

von Kobalt-(II)-Nitrat-6-Hydrat und 0,1 g Platin in Form von Chloroplatinsäure zugesetzt werden. Die Prüfungen sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 10

Der Katalysator 10 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Vanadium - 1

Kalium - 0,03

Selen - 0,03

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

400 g Aluminiumhydroxyd (Gehalt an Aluminiumoxyd 25 Gew.-%) werden der Reihe nach mit 100 ml AmmoniumvanadatLösung, die 1,02 g Vanadium enthält, und 10 ml einer Selendisulfid-Lösung, die 0,03 g Selen enthält, gemischt. Die Mischung wird sorgfältig durchgemischt, extrudiert, 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet und hiernach in einem Luftstrom 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 550 °C geglüht. Man erzielt Spritzgußstücke mit einem Durchmesser von 1,5 bis 2 mm und einer Länge von 3 bis 4 mm.

Die gewonnene Trägersubstanz wird mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,62 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 0,03 g Kalium in Form von Kaliumnitrat und 4,8 ml wasserfreier Essigsäure enthält. Alle anderen Arbeitsgänge werden identisch mit denen im Beispiel 1 geschilderten durchgeführt. Die Prüfungen sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

216928

-24-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 11

Der Katalysator 11 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Chrom - 3

Kalium - 1,5

Schwefel - 0,03

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

100 g der in Beispiel 1 beschriebenen Trägersubstanz werden mit 100 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,63 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 3,1 g Chrom in Form von Chromtrioxyd, 1,57 g Kalium in Form von Kaliumnitrat, 0,03 g Schwefel in Form von Ammoniumsulfat und 4,8 ml wasserfreier Essigsäure enthält. Die anderen Arbeitsgänge werden auf die für das Beispiel 1 beschriebene Art und Weise durchgeführt.

Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 12

Der Katalysator 12 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Kupfer - 0,2

216928

-25-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Kalium - 2,3

Schwefel - 0,003 (als Beimengungen)

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

Zur Herstellung des Katalysators wird dieselbe Trägersubstanz, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet.

100 g der Trägersubstanz werden mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,62 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 0,21 g Kupfer in Form von Kupferchlorid, 2,36 g Kalium in Form von Kaliumnitrat und 7,2 ml Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) enthält. Alle anderen Arbeitsgänge werden, wie in Beispiel 5 beschrieben, durchgeführt.

Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 13

Der Katalysator 13 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Schwefel - 0,018

Kupfer - 0,2

Kalium - 2,5

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

Zum Herstellen des Katalysators wird dieselbe Trägersubstanz wie in Beispiel 1 verwendet.

216928

-26-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

100 g der Trägersubstanz, die 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 550 °C ausgeglüht ist, wird mit 60 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,015 g Schwefel in Form von Kaliumsulfat enthält. Nach einer 3stündigen Standzeit wird die überschüssige Feuchtigkeit durch einen bis auf 50 °C erhitzten Luftstrom entfernt, hiernach wird der Katalysator 6 Stunden lang bei 130 °C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 550 °C ausgeglüht. Nach dem Glühen wird der Katalysator mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,62 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 0,21 g Kupfer in Form von Kupferchlorid, 2,57 g Kalium in Form von Kaliumnitrat und 7,2 g Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) enthält. Der Katalysator wird für 3 Stunden stengelassen. Die überschüssige Feuchtigkeit wird mit einem bis auf 50 °C erhitzten Luftstrom bis zum lufttrocknen Zustand eingedampft. Nach dem Eindampfen wird der Katalysator bei den Temperaturen von 50, 110 und 130 °C je 3 Stunden bei jeder Temperatur getrocknet und anschließend in einem Luftstrom 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 400 °C geglüht.

Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Beispiel 14

Der Katalysator 14 besteht (in Gew.-%) aus:

2.6.1980

WP G 10 G/216 928

56 565 / 11

Rhodium - 0,6
Selen - 0,03
Kupfer - 0,2
Kalium - 2,5
Trägersubstanz - das übrige.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 13 angeführten Verfahren identisch. Der Unterschied besteht darin, daß anstatt von Schwefel dem Katalysator 0,03 g Selen in Form von seleniger Säure zugesetzt werden. Die Aufeinanderfolge der Arbeitsverrichtungen Tränken, Trocknen und Glühen ist mit der für das in Beispiel 13 angeführten Reihenfolge identisch.

Die Prüfungen des Katalysators sind analog den in Beispiel 5 beschriebenen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse solcher Versuche angeführt, die die Effektivität des Zusatzes von Schwefel bzw. Selen zu denjenigen Katalysatoren illustrieren, die außer Rhodium und den angeführten Elementen Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Chrom, Vanadium sowie Platin, Palladium, Kalium und Magnesium enthalten. Die Katalysatoren in den Beispielen 5 und 12 sind schwefelfrei. Sie sind zum Vergleich angeführt.

Beispiel 15 (zum Vergleich)

Der Katalysator 15 besteht (in Gew.-%) aus:

216928

-28-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Rhodium - 0,6

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

Als Trägersubstanz wird Aluminiumoxyd in Kugelform (Kugeldurchmesser 2 bis 2,5 mm) benutzt. Die spezifische Trägeroberfläche beträgt $70 \text{ m}^2/\text{g}$, das Gesamtvolumen der Poren ist gleich $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Die Trägersubstanz enthält als Beimengung 0,02 Gew.-% an Natrium und 0,003 Gew.-% Schwefel.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Kataly- sator Nr.	Molverhält- nis Wasser- Toluol	Toluol- zufuhr Volumenge- schwindig- keit h	Prüfungs- dauer des Katalysators beim jeweili- gen Zustand, h	Tempe- ratur, °C	Toluol- umwand- lung, %	Benzol- ausbeu- te, Mol-%	Selektivität des Entmethy- lierens, Mol-%
5	6	1	250	455	63,8	59,0	92,5
6	6	1	250	455	64,0	61,5	96,1
7	6	1,3	24	430	39,8	39,8	98,0
7	3	2,6	180	500	52,3	51,7	98,7
8	6	2,6	180	485	52,5	57,8	98,9
9	6	2,6	180	490	63,1	61,7	97,8
10	6	1,3	180	485	70,4	68,5	97,5
11	6	1,3	180	485	71,2	69,5	97,6
12	3	2,6	120	520	70,0	62,8	89,6
13	3	2,6	120	520	65,0	63,1	97,0
14	3	2,6	120	525	66,7	65,9	98,8

WP C 10 G/216 928
56 565 / 11

216928 -30-

-29-

Fortsetzung von Tabelle 2

Katalysator Nr.	Gaszusammensetzung, Vol.-%			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄ C ₂
5	54,9	25,3	1,3	17,9 0,6
6	61,3	23,9	1,0	13,4 0,4
7	73,9	20,5	0,4	4,7 0,5
7	60,9	23,8	1,8	12,6 0,9
8	63,3	19,9	2,2	14,2 0,4
9	65,2	21,3	1,7	11,4 0,4
10	66,7	21,0	2,3	9,4 0,6
11	62,1	20,0	1,7	15,4 0,8
12	39,4	35,4	4,3	20,8 0,1
13	58,2	28,1	1,2	12,3 0,2
14	56,3	27,2	1,7	14,6 0,2

2 16 928 -31-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Beispiel 16

Der Katalysator 16 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,02

Trägersubstanz - das übrige.

Als Träger wird Aluminiumoxyd analog dem in Beispiel 5 beschriebenen verwendet.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren identisch. Der Trärlösung wird zusätzlich 0,02 g Blei in Form von Bleiazetat zugesetzt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Beispiel 17

Der Katalysator 17 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,2

Trägersubstanz - das übrige.

Als Träger wird Aluminiumoxyd analog dem in Beispiel 15 beschriebenen verwendet.

Das Herstellungsverfahren ist mit dem in Beispiel 16 beschriebenen Verfahren identisch, aber die Menge des zugesetzten Bleis beträgt 0,2 g.

216928 -32-

2.6.1980

WP G 10 G/216 928

56 565 / 11

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Beispiel 18

Der Katalysator 18 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,5

Trägersubstanz - das übrige.

Als Träger wird Aluminiumoxyd analog dem in Beispiel 15 beschriebenen verwendet.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 16 angeführten Verfahren identisch, aber die Menge des zugesetzten Bleis beträgt 0,5 g.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Beispiel 19

Der Katalysator 19 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,59

Blei - 1

Trägersubstanz - das übrige.

Als Träger wird Aluminiumoxyd analog dem in Beispiel 15 beschriebenen verwendet.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 16 beschriebenen Verfahren identisch, aber die Menge des zugesetzten Bleis beträgt 1,0g.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angeführt.

216928 -33-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Beispiel 20

Der Katalysator 20 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,58

Blei - 3

Trägersubstanz* - das übrige.

Als Träger wird Aluminiumoxyd analog dem in Beispiel 15 beschriebenen verwendet.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 16 beschriebenen Verfahren identisch, aber die Menge des zugesetzten Bleis beträgt 3,1 g.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angeführt.

In Tabelle 3 ist die Einwirkung des Zusatzes 9 von Blei zum Alumorhodiumkatalysator auf die Aktivität und Selektivität dieses Katalysators in der Toluolentmethylierungsreaktion veranschaulicht.

Der Katalysator im Beispiel 15 ist bleifrei, dient zum Vergleich und liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung.

Wie auch für schwefelhaltige Katalysatoren erhöht der Bleigehalt die Selektivität des Entmethylierens; gleichzeitig wird eine Erhöhung der Temperatur des Verfahrens erforderlich.

216928

-34-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Beispiel 21

Der Katalysator 21 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,4

Eisen - 0,9

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

100 g der für das Beispiel 15 beschriebenen Trägersubstanz werden mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,61 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 0,41 g Blei in Form von Bleiazetat, 2,4 ml wasserfreie Essigsäure und 0,92 g Eisen in Form von Eisen(III)-nonahydrat enthält. Das überschüssige Wasser wird bei ununterbrochenem Umrühren und einer Temperatur von 50 °C verdampft. Nach dem Eindampfen wird der Katalysator 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 130 °C getrocknet und anschließend in einem Luftstrom ausgeglüht, dessen Temperatur allmählich bis auf 500 °C während zweier Stunden erhöht wird.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Beispiel 22

Der Katalysator 22 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,4

Kobalt - 0,9

Trägersubstanz - das übrige.

216928 -35-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 21 beschriebenen Verfahren identisch, aber der Tränklösung werden anstatt des Eisensalzes 0,92 g Kobalt in Form von Kobalt-(II)-Nitrat-6-Hydrat zugesetzt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Prüfungsbedingungen:

Druck - atmosphärisch

Volumengeschwindigkeit der Toluolförderung - $1,8 \text{ h}^{-1}$

Molverhältnis Wasser : Toluol - 6

Dauer der Prüfung - 3 Stunden

Tabelle 3

Katalysator Nr.	Temperatur, °C	Toluolumwandlung, %	Benzol- ausbeute, Mol. %	Selektivität des Entmethylierens, Mol. %
-----------------	----------------	---------------------	-----------------------------	--

15	430	40,1	34,0	85,0
	460	55,8	46,0	82,2
	480	80,9	62,6	77,3
16	480	81,0	64,0	79,0
17	480	78,9	69,5	88,0
18	500	70,7	67,7	95,7
19	550	69,6	66,8	96,0
20	680	52,0	50,0	96,2

Beispiel 23

Der Katalysator 23 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,4

216928

-36-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Nickel - 0,9

Trägersubstanz - das übrige.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 21 angeführten Verfahren identisch, aber der Tränklösung werden anstatt des Eisensalzes 0,92 g Nickel in Form von Nickel-(II)-Nitrat-6-Hydrat zugesetzt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Beispiel 24

Der Katalysator 24 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Blei - 0,4

Chrom - 3

Trägersubstanz - das übrige.

Das Herstellungsverfahren des Katalysators ist mit dem in Beispiel 21 angeführten Verfahren identisch, aber der Tränklösung werden anstatt des Eisensalzes 3,1 g Chrom in Form von Chromtrioxyd zugesetzt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Beispiel 25

Der Katalysator 25 besteht (in Gew.-%) aus:

Ruthenium - 0,6

Rhodium - 0,2

Trägersubstanz - das übrige.

216928 -37-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Herstellungsverfahren des Katalysators:

100 g der für das Beispiel 15 beschriebenen Trägersubstanz werden mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,6 g Ruthenium in Form von Rutheniumhydrogenchlorid, 0,2 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat und 7,2 g Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) enthält. Nach einer 24stündigen Standzeit wird die überschüssige Lösung abgossen, und der Katalysator wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, getrocknet und gegläht.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 4 angeführt.

Beispiel 26

Der Katalysator 26 besteht (in Gew.-%) aus:

Ruthenium - 0,6

Rhodium - 0,2

Blei - 0,3

Trägersubstanz - das übrige.

Der Katalysator wird auf die gleiche Weise hergestellt, wie in Beispiel 25 beschrieben, aber der Tränklösung werden zusätzlich 0,3 g Blei in Form von Bleiazetat zugesetzt.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4 illustriert das Zusammenwirken des Bleis mit dem jeweiligen Element, das aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom gewählt ist.

216928 -38-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Bei der Umwandlung des Toluols im Bereich von 80 bis 90 % bleibt die Selektivität der Entmethylierung hoch und liegt über 97 Mol-% (Beispiele 21, 24).

Tabelle 4

Prüfungsbedingungen:

Druck - atmosphärisch

Volumengeschwindigkeit der Toluolzufuhr - $1,8 \text{ h}^{-1}$

Molverhältnis Wasser:Toluol - 6

Prüfungsdauer - 3 Stunden

Katalysator Nr.	Temperatur, °C	Toluolumwandlung, %	Benzol- ausbeute, Mol-%	Selektivität des Entmethylierens, Mol-%
18	500	70,7	67,7	95,7
21	540	89,6	87,5	97,6
22	520	79,3	75,9	95,7
23	500	80,2	77,0	96,0
24	510	83,1	81,3	97,8
25	460	60,9	43,4	71,3
26	500	61,1	57,6	94,3

Beispiel 27

Der Katalysator 27 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Kupfer - 0,3

Kalium - 1

216928

-39-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Magnesium - 0,2

Trägersubstanz - das übrige.

Herstellungsverfahren des Katalysators:

100 g der für das Beispiel 1 beschriebenen Trägersubstanz werden mit 120 ml einer wässrigen Lösung getränkt, die 0,61 g Rhodium in Form von Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 0,31 g Kupfer in Form von Kupferchlorid, 1,0 g Kalium in Form von Kaliumnitrat, 0,22 g Magnesium in Form von Magnesiumnitrat und 4,8 ml wasserfreier Essigsäure enthält. Das überschüssige Wasser wird mit einem bis auf die Temperatur von 50 °C erhitzten Luftstrom verdampft. Der Katalysator wird bei den Temperaturen von 50, 110 und 130 °C drei Stunden lang bei jeder Temperatur getrocknet und in einem Luftstrom 2 Stunden lang bei der Temperatur von 400 °C ausgeglüht.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 5 angeführt.

Beispiel 28

Der Katalysator 28 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,6

Kupfer - 0,3

Blei - 0,2

Kalium - 1,0

Magnesium - 0,2

Trägersubstanz - das übrige.

Der Katalysator wird, wie in Beispiel 27 beschrieben, hergestellt, aber der Tränklösung werden zusätzlich 0,2 g Blei in Form von Bleiazetat zugesetzt.

216928

-40-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5 zeigt, daß es die Verwendung des Katalysators der Kombination Kupfer + Blei ermöglicht, eine 100prozentige Selektivität des Prozesses bei ausreichend hohem Grad der Toluolumwandlung zu erzielen.

Beispiel 29

Der Katalysator 29 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,5

Kupfer - 0,3

Blei - 0,14

Aluminiumoxyd - das übrige.

Als Rohstoff für das Entalkylieren wird die im Bereich von 105 bis 200 °C siedende Fraktion des katalytischen Reformingverfahrens verwendet. Rohstoffzusammensetzung in Gew.-%
paraffinische Kohlenwasserstoffe - 12,3; Toluol - 20,2; aromatische Kohlenwasserstoffe C₈ - 33,6; aromatische Kohlenwasserstoffe C₉ - C₁₀ - 33,9. Versuchstemperatur 500 °C; Druck - 7 at. Volumengeschwindigkeit der Zufuhr des Kohlenwasserstoff-Rohstoffes - 1,3 h⁻¹. Gewichtsverhältnis Wasser/Rohstoff - 2. Bei diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute an flüssigem Produkt 77 Gew.-%.

Zusammensetzung des flüssigen Produkts in Gew.-%:

Paraffinische Kohlenwasserstoffe - 1,2

Benzol - 34,6

Toluol - 33,8

Xylole - 21,6

216928

-41-

2.6.1980

WP C 10 G/216 528

56 565 / 11

Aromatische Kohlenwasserstoffe $C_9 - C_{10}$ - 8,8
Zusammensetzung der gasförmigen Produkte in Vol.-%:

H_2 - 63,5; CO_2 - 21,0; CO - 1,7; CH_4 - 13,8.

Beispiel 30

Der Katalysator 30 besteht (in Gew.-%) aus:

Rhodium - 0,7

Zäsiusium - 0,5

Eisen - 1,0

Schwefel - 0,02

Selen - 0,005

Blei - 0,05

Aluminiumoxy - das übrige.

Der Katalysator wird wie folgt hergestellt:

400 g Aluminiumhydroxyd (Aluminiumoxydgehalt - 25 Gew.-%) werden der Reihe nach mit 40 ml einer Blei-(II)-Dichlorid-Lösung, die 0,05 g dieses Stoffes, umgerechnet auf Blei, enthält, 10 ml einer Schwefelsäurelösung, die umgerechnet auf Schwefel, 0,02 g dieses Stoffes enthält, und mit 10 ml einer Lösung der selenigen Säure, die, umgerechnet auf Selen, 0,005 g dieses Stoffes enthält, gemischt. Nach dem Mischen wird diese Mischung im Spritzgußverfahren geformt, 3 Stunden lang bei 100 °C getrocknet und 2 Stunden lang in einem Luftstrom bei einer Temperatur von 600 °C ausgeglüht. Es werden Spritzgußstücke mit einem Durchmesser von 1,5 bis 2 mm und einer Länge von 3 bis 4 mm hergestellt. Der hergestellte Träger wird mit 110 ml einer Lösung getränkt, die 0,7 g Rhodium in Form Rhodiumtrichlorid-3-Hydrat, 1 g Eisen in Form von Eisen-(III)-Chlorid-6-Hydrat, 0,5 g Zäsiusium in

216928

-42-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Form von Zäsiumnitrat und 2 % Salzsäure enthält, Die Mischung wird durchgerührt und bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C getrocknet. Hiernach wird der Katalysator in einem Luftstrom ausgeglüht, wobei die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 50 °C pro Stunde bis 450 °C erhöht wird und der Katalysator bei dieser Temperatur eine Stunde lang steht.

Der Katalysator wird in einem Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 500 °C 2 Stunden lang reduziert.

Die Prüfung des Katalysators wird beim Entmethylieren von Toluol in Anwesenheit von Wasserdampf bei einer Temperatur von 480 °C, einem Druck von 5 at, einer Volumengeschwindigkeit der Toluolzufuhr, die $1,3 \text{ h}^{-1}$ gleich ist, einem Molverhältnis Wasser/Toluol gleich 6 durchgeführt. Dauer des Versuchs - 24 Stunden. Toluolumwandlung - 74,8 %. Benzolausbeute - 73,8 Mol-%. Selektivität des Entalkylierens - 98,6 Mol-%.

WP G10 G/216 928

Tabelle 5

Prüfungsbedingungen:

Volumengeschwindigkeit der Toluolzufuhr - $1,3 \text{ h}^{-1}$ Molverhältnis Wasser:Toluol - 6; Katalysatoreinfüllmenge - 60 cm^3 ; Dauer eines jeden

Versuchs - 200 Stunden

Katalysator Nr.	Druck, atü	Tempera- tur, °C	Toluol- umwand- lung, %	Benzolaus- beute, Mol-%	Selektivi- tät des Ent- methylierens, Mol-%	Gaszusammensetzung, Vol.-%			
						H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
27	7	470	69,6	64,1	92,2	46,2	26,0	0,7	26,2
	15	470	71,2	53,9	89,8	36,3	24,2	3,2	34,2
28	3	500	65,7	65,7	100	68,2	10,7	1,6	19,3
	7	500	67,5	67,5	100	65,5	10,5	1,3	22,5
	15	500	66,7	65,3	97,9	60,7	11,3	1,0	26,4

216928

-44-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

Erfindungsanspruch

ALKYL-

1. Katalysator zum Entalkylieren von Benzolen und Fraktionen aromatisierter Benzine durch die Umwandlung mit Wasserdampf, Rhodium oder Rhodium in einem Gemisch mit einem anderen Edelmetall der Elemente der Platingruppe, der VIII. Gruppe des Periodensystems, in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Träger, enthält, gekennzeichnet dadurch, daß er ebenfalls mindestens ein Element in einer Menge von 0,003 bis 3 Gew.-% enthält, das aus der Gruppe Schwefel, Selen oder Blei gewählt ist.
2. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er Schwefel in einer Menge von 0,003 bis 0,1 Gew.-% enthält.
3. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er Selen in einer Menge von 0,003 bis 0,1 Gew.-% enthält.
4. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er Blei in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-% enthält.
5. Katalysator nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß er ebenfalls mindestens noch ein Element in der Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% enthält, das aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Kupfer, Vanadium gewählt ist.
6. Katalysator nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß er ebenfalls mindestens noch ein Element der Alkali- bzw. der Erdalkalimetallgruppe in einer Menge

216928

-45-

2.6.1980

WP C 10 G/216 928

56 565 / 11

von 0,01 bis 5 Gew.-% enthält.

7. Katalysator nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß er ebenfalls mindestens ein Element der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% enthält.
8. Katalysator nach den Punkten 1, 2, 5, 6, gekennzeichnet dadurch, daß er aus folgenden Komponenten (in Gew.-%) besteht:
 - Rhodium 0,1 - 1,0
 - Schwefel 0,005 - 0,1
 - Kupfer 0,05 - 2
 - Kalium 0,05 - 3
 - Aluminiumoxyd - das übrige.
9. Katalysator nach den Punkten 1, 2, 5, 6, gekennzeichnet dadurch, daß er aus folgenden Komponenten (in Gew.-%) besteht:
 - Rhodium 0,1 - 1,0
 - Schwefel 0,005 - 0,1
 - Eisen 0,1 - 3,0
 - Kalium 0,05 - 3
 - Aluminiumoxyd - das übrige.
10. Katalysator nach den Punkten 1, 4, 5, gekennzeichnet dadurch, daß er aus folgenden Komponenten (in Gew.-%) besteht:
 - Rhodium 0,1 - 1,0
 - Blei 0,01 - 1,0
 - Eisen 0,1 - 3

216928

-46-

2.6.1980

WP G 10 G/216 928

56 565 / 11

Kalium 0,01 - 1

Aluminiumoxyd - das übrige.

11. Katalysator nach den Punkten 1, 4, 5, gekennzeichnet dadurch, daß er aus folgenden Komponenten (in Gew.-%) besteht:

Rhodium 0,1 - 1,0

Blei 0,01 - 1,0

Kupfer 0,05 - 2

Kalium 0,01 - 1

Aluminiumoxyd - das übrige.

12. Katalysator nach den Punkten 1, 2, 5, 6, gekennzeichnet dadurch, daß er aus folgenden Komponenten (in Gew.-%) besteht:

Rhodium 0,1 - 1,0

Schwefel 0,005 - 0,1

Kupfer 0,05 - 2

Kalium 0,05 - 3

Magnesium 0,05 - 0,3

Aluminiumoxyd - das übrige.

13. Katalysator nach den Punkten 1, 2, 5, 6, gekennzeichnet dadurch, daß er aus folgenden Komponenten (in Gew.-%) besteht:

Rhodium 0,1 - 1,0

Schwefel 0,005 - 0,1

Eisen 0,1 - 3,0

Kalium 0,05 - 3

Magnesium 0,05 - 0,3

Aluminiumoxyd - das übrige.