



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006129**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het met waterdamp dealkyleren van aromatische koolwaterstoffen.**

⑤1 Int.Cl.³: B01J23/64, B01J23/89, C07C4/18.

⑦1 Aanvrager: Institut Francais du Pétrole te Rueil Malmaison, Frankrijk.

⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006129.

②2 Ingediend 10 november 1980.

③2 Voorrang vanaf 12 november 1979.

③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7928029 .

②3 - -

⑥1 - -

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding : Werkwijze voor het met waterdamp dealkyleren
van aromatische koolwaterstoffen.

De uitvinding, die ontwikkeld is in de laboratoria van
Institut Français du Pétrole als in die van VNII Neftekhim van het
Ministerie van Raffinage en Petrochemie van de U.S.S.R. (Leningrad),
heeft betrekking op dealkyleringsreacties met waterdamp voor de
5 vorming van benzeen of zijn lagere homologen door dealkylering
van toluen en andere alkylbenzenen.

Voor de dealkylering van aromatische koolwaterstoffen met
behulp van waterdamp zijn talrijke katalysatoren voorgesteld die
een poreuze drager en tenminste een op de drager afgezet metaal
10 bevatten. Als voorbeelden kunnen worden genoemd:

- Het Russische octrooischrift 213.776 waarin de katalysator
rhodium, nikkel en aluminiumoxyde bevat;
- het Amerikaanse octrooischrift 3.595.932, waarin de
katalysator een edelmetaal uit de platinagroep (platina, palladium,
15 rhodium, iridium, ruthenium) op een drager, bestaande uit aluminium-
oxyde of combinaties van aluminiumoxyde met nikkel of kobalt, bevat,
- het Amerikaanse octrooischrift 3.436.433, waarin de
katalysator aluminiumoxyde, een alkalimetaal, ferrixyde, rhodium
en chroom bevat;
- 20 - de Amerikaanse octrooischriften 3.649.706 en 3.649.707,
waarin de katalysatoren mengsels van een alkalimetaal, ferrixyde,
chroom en platina, of palladium of rhodium bevatten;
- het Amerikaanse octrooischrift 4.013.734, waarin de
katalysator aluminiumoxyde, een edelmetaal uit de platinagroep en
25 vanadium of niobium of tantaal bevat;
- het Franse octrooischrift 2.317.962, waarin de katalysator
aluminiumoxyde of aluminiumsilicaten bevat naast rhodium en een
metaal van de groep IV A, in het bijzonder tin;

- het Amerikaanse octrooischrift 4.199.436, waarin de katalysator aluminiumoxyde, tenminste een alkalimetaal, tenminste een metaal, gekozen uit koper, zilver, en goud en tenminste een edelmetaal uit de platinagroep bevat;
- 5 - het Amerikaanse octrooischrift 4.199.437, waarin de katalysator aluminium-oxyde, tenminste een alkalimetaal, 0,05 tot 2% rhenium, en tenminste een edelmetaal uit de platinagroep.

De beschreven en tot nu toe toegepaste katalysatoren geven tamelijk goede opbrengsten, doch het is moeilijk tegelijkertijd
10 een goede werking, een voldoende stabiliteit, en een goede selectiviteit aan aromatische koolwaterstoffen te verkrijgen.

Naast de omzetting van alkylaromaten in benzeen neemt men namelijk nevenreacties waar van het hydrokraken en/of dampkraken van de aromatische kern, die, daar zij leiden tot ongewenste gas-
15 vormige produkten zoals CO , CO_2 , CH_4 , het rendement aan waterstof en aan aromaten nadelig beïnvloeden.

Anderzijds maakt het stabiliteitsgebrek van de bekende katalysatoren herhaaldelijk verhogingen van de temperatuur van het reactievat noodzakelijk, wat tot te korte kringlooptijden leidt.

20 De onderhavige uitvinding beoogt deze belangrijkste nadelen te voorkomen door een werkwijze te verschaffen die de opbrengst aan eindprodukt verhoogt door een keuze van selectieve en stabiele katalysatoren.

Dit doel bereikt men door benzeen en/of zijn lagere homologen
25 te bereiden door dealkylering van alkylbenzeen (tolueen, xylenen, enzovoort) door omzetting met behulp van waterdamp in tegenwoordigheid van specifieke katalysatoren.

In het algemeen werkt men tussen 300 en 600°C, bij voorkeur tussen 400 en 550°C, onder een druk van 1 tot 20 atmosfeer en bij
30 voorkeur tussen 3 en 10 atmosfeer met een LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity"), dat wil zeggen een vloeistof V.V.H. (ruimtelijke snel-

heid) van 0,1 tot 10 vol.delen koolwaterstoffen per vol.deel katalysator en per uur, bij voorkeur van 1 tot 5, met een water/koolwaterstoffenverhouding (in mol) van 1 tot 20, bij voorkeur van 2 tot 10.

- 5 Tijdens deze werkwijze verkrijgt men zowel de produkten van de volledige dealkylering, zoals benzeen, als de produkten van de gedeeltelijke dealkylering, zoals bijvoorbeeld toluen, uitgaande van xylenen.

- Meer in het bijzonder kan men volgens de werkwijze benzeen, 10 toluen, xylenen, ethylbenzeen en belangrijke hoeveelheden waterstof te verkrijgen. Volgens de werkwijze kan men bijvoorbeeld toluen, xylenen, ethylbenzeen, propylbenzeen of zelfs koolwaterstoffen met gecondenseerde kernen zoals alkyl-naftalenen, alkyl-anthracenen, enzovoort, dealkyleren. Genoemd kunnen ook worden 15 mesityleen, pseudocumeen, hemimelliteen; men kan eveneens volgens de werkwijze koolwaterstoffen zoals alkylcyclohexanen, alkyltetralinen, alkyldecalinen en alkyl-dihydroanthracenen aromatiseren om ze daarna te dealkyleren.

- De werkwijze is bijzonder doelmatig voor het dealkyleren van 20 alkylaromatische koolwaterstoffen, verkregen tijdens het katalytisch reformeren of de vorming van aromatische koolwaterstoffen ("aromizing") evenals aromatische fracties afkomstig van het dampkraken.

- De voedingen bevatten bij voorkeur niet meer dan 1 mg/l zwavel, en, indien mogelijk, niet meer dan in totaal 0,5 mg/l zwavel 25 (H_2S + sulfiden).

- De katalysatoren volgens de uitvinding maken hogere opbrengsten aan gedealkyleerde aromatische verbindingen (bijvoorbeeld hogere benzeenopbrengsten) en gelijktijdig een geringere afbraak van de aromatische kern mogelijk. Men kan eveneens een reactiegas ver- 30 krijgen dat rijk is aan waterstof (dat ongeveer 50 tot ongeveer 70 vol.% waterstof bevat), en gemakkelijk waardevol kan worden gemaakt.

8006129

De katalysatoren bezitten tenslotte een uitstekende stabiliteit onder de meest drastische werkomstandigheden.

Bovendien bezitten de katalysatoren volgens de uitvinding op onverwachte wijze, een bijzonder grote dehydrocycliserende werking. Wanneer de voedingen C_6^+ isoalkanen of C_6^+ naftenen of C_6^+ / alkanen bevatten, worden deze verschillende verbindingen gedeeltelijk omgezet in aromatische koolwaterstoffen. In tegenwoordigheid van dergelijke voedingen, die tenminste bijvoorbeeld 5 gew.% van mengsels van naftenen en alkanen bevatten, is de molaire opbrengst van de aromatische koolwaterstoffen, uitgedrukt in equivalenten benzeen, tenminste gelijk aan 100% en in het algemeen tussen 100 en 110%.

De volgens de onderhavige uitvinding toegepaste specifieke katalysatoren bevatten:

- 15 a) een drager, voornamelijk bestaande uit aluminiumoxyde, en
b) 0,1 tot 2 gew.% rhodium,
c) 0,05 tot 2 gew.% van tenminste een metaal uit de groep I B van het Periodiek Systeem, gekozen uit koper, zilver en goud, welk metaal als aktiviteitspromotor werkt;
- 20 d) 0,05 tot 2 gew.% rhenium, dat als selektiviteitspromotor werkt,
e) 0,02 tot 5 gew.% van tenminste een ander metaal gekozen uit lithium, natrium, kalium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium en uranium, welk metaal of metalen als
25 promotoren voor de stabiliteit en de selektiviteit werken.

Bij voorkeur bevatten de katalysatoren volgens de uitvinding :

- a) een aluminiumoxydedrager met een specifiek oppervlak van meer dan 50 m^2 per gram en bij voorkeur meer dan 80 m^2 per gram, en
b) 0,1 tot 1 gew.% rhodium met eventueel bovendien 0,1 tot
30 1 gew.% van tenminste een ander metaal, gekozen uit platina, palladium, iridium, ruthenium en osmium,

8 0 0 6 1 2 9

- c) 0,05 tot 1 gew.% van tenminste een metaal, gekozen uit koper, zilver en goud, waarbij de voorkeursmetalen koper en zilver zijn,
- d) 0,1 tot 0,9 gew.% rhenium, en
- 5 e) 0,1 tot 3,5 gew.% van tenminste een ander metaal, gekozen uit lithium, natrium, kalium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium en uraan, waarbij de voorkeursmetalen uraan, barium, strontium, calcium, magnesium, lithium, kalium en rubidium zijn.
- 10 Wanneer in de katalysator zowel rhodium als een ander metaal uit groep VIII, gekozen uit platina, palladium, iridium, ruthenium, en osmium aanwezig is, is rhodium bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid van 20 tot 80 gew.% ten opzichte van het totale gewicht van de twee toegepaste metalen uit groep VIII.
- 15 Een eerste type katalysatoren, die meer in het bijzonder de voorkeur verdienen, omvatten die welke bevatten :
- a) een aluminiumoxydedrager met een specifiek oppervlak van meer dan 50 m^2 per gram en bij voorkeur groter dan 80 m^2 per gram en:
- b) 0,25 tot 0,70 gew.% rhodium,
- 20 c) 0,05 tot 0,6 gew.% koper,
- d) 0,2 tot 0,7 gew.% rhenium, en
- e) 0,1 tot 1 gew.% kalium en 0,2 tot 3 gew.% van tenminste een metaal, gekozen uit uraan, barium, magnesium, calcium, strontium, en rubidium.
- 25 Een tweede type katalysatoren die meer in het bijzonder de voorkeur verdienen omvatten die welke bevatten:
- a) een aluminiumoxydedrager met een specifiek oppervlak van meer dan 50 m^2 per gram en bij voorkeur meer dan 80 m^2 per gram en
- b) 0,1 tot 0,6 gew.% rhodium en eventueel 0,1 tot 0,6 gew.%
- 30 van tenminste een ander edelmetaal, gekozen uit platina en palladium,
- c) ofwel 0,05 tot 6 gew.% koper en/of zilver,
ofwel 0,2 tot 0,9 gew.% goud,

d) 0,2 tot 0,6 gew.% rhenium, en

e) 0,1 tot 0,5 gew.% kalium, 0,05 tot 1 gew.% magnesium en 0,7 tot 3 gew.% van tenminste een ander metaal, gekozen uit uraan, barium, calcium, strontium, lithium en rubidium.

5 De drager van de katalysatoren volgens de uitvinding wordt bij voorkeur gekozen uit de η -kubische η , gamma-kubische γ_c , gamma-tetragonale γ_T , Chikubische χ , Kappa-orthorhombische k , thètamonochlinische Θ , delta-orthorhombische δ en rho-amorfe ρ aluminiumoxyden.

10 De drager bezit een specifiek oppervlak van 50 tot 400 m²/g en bij voorkeur van 80 tot 350 m²/g, en een totaal porienvolume tussen 30 en 150 ml/100g.

De werkwijze ter bereiding van de katalysatoren vormt geen kritisch kenmerk van de uitvinding en elke bekende werkwijze kan
15 derhalve worden toegepast. De werkzame elementen worden ofwel gelijktijdig, ofwel afzonderlijk op de drager afgezet door impregneren uitgaande van waterige oplossingen, of in een geschikt oplosmiddel, van de oplosbare zouten van de hierboven genoemde werkzame elementen.

20 Men kan de werkwijzen, beschreven in de hierboven genoemde Amerikaanse octrooischriften 4.119.436 en 4.119.437 toepassen.

De hiernavolgende niet-beperkende voorbeelden lichten de uitvinding nader toe.

Deze voorbeelden hebben betrekking op de bereiding van
25 katalysatoren volgens de uitvinding en de toepassing daarvan bij de dealkylering van toluen in aanwezigheid van waterdamp. Deze bijzondere koolwaterstof vormt geen beperking voor de toepassing van de katalysatoren. Het wordt om de werking en de selektiviteit van de katalysatoren voor het dealkyleren te onderzoeken, zoals n-heptaan wordt gekozen om de eigenschappen van de reformkatalysatoren,
30 of ethylbenzeen voor isomerisatiekatalysatoren voor aromatische koolwaterstoffen te onderzoeken. Zoals hierboven vermeld kunnen

8006129

de alkylaromatische koolwaterstofvoedingen zeer verschillend zijn.

Allereerst wordt de bereiding van de katalysatoren A, A', B, B', en C tot J beschreven; de katalysatoren A, A', B, B' en I maken geen deel uit van de uitvinding.

5 VOORBEELD I (vergelijkend voorbeeld).

Men gebruikt een in de handel verkrijgbare γ_c aluminiumoxyde-
drager, bestaande uit bolletjes met een diameter tussen 1,6 en
2,5 mm, specifiek oppervlak van $200 \text{ m}^2/\text{g}$ en een porienvolume van
60 ml/100 g, die tevoren zijn gestoomd bij 80°C bij een verzadigings-
10 druk van waterdamp.

Een hoeveelheid overeenkomende met 1000 g van de droge drager
brengt men in aanraking met 2000 ml van een waterige oplossing S
die 6,0 g rhodium in de vorm van gehydrateerd rhodiumtrichloride en
55 ml p.a. zuiver zoutzuur ($d_{20^\circ\text{C}} = 1,19$) bevat. Na uitputting
15 van de oplossing neemt men waar dat het rhodium homogeen in de
bolletjes is verdeeld. Men droogt de katalysator 3 uren bij 50°C ,
daarna nog 3 uren bij 100°C en 3 uren bij 200°C . Daarna brengt
men de katalysator in een schaal en impregneert met 600 ml van een
waterige oplossing S' die 8,4 g ammoniumperrhenaat, 12,5 ml zuiver
20 zoutzuur en 12,5 g calciumnitraat bevat. Daarna behandelt men de
katalysator 2 uren in een stoof bij 50°C , daarna 3 uren bij 100°C en
5 uren bij 200°C . Daarna reduceert men 3 uren onder waterstof bij
 550°C (G.H.S.V. waterstof = 300 vol.delen/vol.deel katalysator/uur).
Tenslotte wordt de katalysator geïmpregneerd met 40 g kaliumnitraat
25 opgelost in 550 ml water (oplossing S''), gedroogd zoals hierboven
aangegeven en daarna gedurende 3 uren bij 400°C onder droge lucht
gecalcineerd.

De katalysator (katalysator A) bevat 0,58 gew.% rhodium,
0,57 gew.% rhenium, 1,5 gew.% kalium en 0,3 gew.% calcium. Op
30 dezelfde wijze bereidt men een katalysator A', zonder calcium, volgens
het Amerikaanse octrooischrift 4.199.437, die 0,58 gew.% rhodium,
0,57 gew.% rhenium en 1,8 gew.% kalium bevat.

VOORBEELD II (vergelijkend voorbeeld).

Men herhaalt voorbeeld I doch vervangt de oplossing S' door 600 ml van een oplossing die 16,20 g cuprichloride-dihydraat, 8,5 ml zuiver zoutzuur en 12,5 g calciumnitraat bevat.

- 5 De verkregen katalysator (katalysator B) bevat 0,58 gew.% rhodium, 0,57 gew.% koper, 1,5 gew.% kalium en 0,3 gew.% calcium. Op dezelfde wijze bereidt men een katalysator B', zonder calcium, overeenkomstig het Amerikaanse octrooischrift 4.199.436, die 0,58 gew.% rhodium, 0,57 gew.% koper en 1,8 gew.% kalium bevat.

10 VOORBEELD III (volgens de uitvinding).

Men herhaalt voorbeeld I doch vervangt de oplossing S' door 600 ml van een oplossing die 8,4 g ammoniumperrhenaat, 9,4 g cuprichloride-dihydraat, 12,5 ml zuiver zoutzuur en 20,8 g calciumnitraat bevat. Vervolgens gebruikt men hierbij 26,7 g kaliumnitraat.

- 15 De verkregen katalysator (katalysator C) bevat 0,58 gew.% rhodium, 0,57 gew.% rhenium, 0,33 gew.% koper, 0,5 gew.% calcium en 0,97 gew.% kalium.

VOORBEELD IV

- Men past een γ_c en γ_T -aluminiumoxydedrager, bestaande uit
20 geextrudeerde staafjes met een diameter van 1,2 mm, een lengte van 4 tot 7 mm, specifiek oppervlak van $250 \text{ m}^2/\text{g}$ en een totaal porievolumen van 55 ml/100 g, die tevoren is bevochtigd door stomen bij 80°C (waterdampdruk = verzadigingsdruk van de damp), toe.

- Men impregneert een hoeveelheid overeenkomende met 1000 g
25 droge drager met 1600 ml waterige oplossing die 4,07 g rhodium in de vorm van rhodiumtrichloride en 60 ml zuiver zoutzuur ($d_{20^\circ\text{C}} = 1,19$) toe.

- Na 5 uren staan laat men de geïmpregneerde drager afdrui-
pen, droogt bij 50°C , vervolgens bij 100°C , daarna bij 150°C en
30 tenslotte bij 200°C , gedurende 3 uren voor elke aangegeven temperatuur, impregneert daarna de drager in een schaal met 520 ml van een waterige oplossing T die 8,40 g ammoniumperrhenaat, 9,5 cuprichlori-

de-dihydraat, 14 ml zoutzuur, 30 g citroenzuur-monohydraat en 22,8 g uranyl-nitrat-hexahydraat bevat. Daarna droogt men de katalytische massa zoals hierboven is aangegeven, calcineert 4 uren bij 350°C, reduceert daarna 5 uren bij 580°C in tegenwoordig-
5 digheid van water, met een gasvormig mengsel van N₂-H₂ (90% - 10%). De gereduceerde katalysator impregneert men tenslotte met 5,20 g kaliumnitrat en 42,4 g magnesiumnitrat opgelost in 500 ml water, droogt daarna zoals hierboven is aangegeven, calcineert daarna 1 uur bij 300°C en 1 uur bij 400°C onder lucht.

10 De verkregen katalysator (katalysator D) bevat 0,40 gew.% rhodium, 0,56 gew.% rhenium, 0,33 gew.% koper, 0,4 gew.% magnesium, 0,2 gew.% kalium en 1,06 gew.% uraan.

VOORBEELD V

Men herhaalt de in Voorbeeld IV beschreven bereiding doch
15 vervangt de 520 ml van de oplossing T door 520 ml van een oplossing T' die 7,64 g ammoniumper-rhenaat, 9,5 g cuprichloride-dihydraat, 23,05 g bariumnitrat, 12 g appelzuur, 8 ml zoutzuur en 53 g magnesiumnitrat bevat.

De gerede katalysator (katalysator E) bevat 0,40 gew.% rhodium,
20 0,51 gew.% rhenium, 0,33 gew.% koper, 0,5 gew.% magnesium en 1,21 gew.% barium.

VOORBEELD VI

Men gebruikt de aluminiumoxydedrager in de vorm van bolletjes van de Voorbeelden I tot III.

25 Men impregneert een hoeveelheid overeenkomende met 1000 g droge drager met 4,07 g rhodium in de vorm van rhodiumtrichloride, 50 ml p.a. zuiver zoutzuur ($d_{20^\circ\text{C}} = 1,19$) en 10,4 g ammoniumper-rhenaat in 2000 ml waterige oplossing.

Na 6 uren staan laat men de drager afdruipe, droogt daarna
30 5 uren bij 50°C, 3 uren bij 100°C, en 5 uren bij 200°C, en wint de moederlogen die het resterende rhenium bevatten. De droge drager

reduceert men daarna onder een waterstof-stikstofmengsel (50/50) bij een G.H.S.V. van 400 volumedelen/vol.deel katalysator/uur, 1 uur bij 200°C, daarna 2 uren bij 400°C en 3 uren bij 560°C. Na afkoelen en passiveren onder industriële stikstof (1% zuurstof,
5 99% stikstof) impregneert men het produkt met 590 ml van een waterige oplossing die 88 g magnesiumnitraat, 20 g strontiumnitraat, 9,4 g cuprinitraat-dihydraat en 19 g citroenzuur-monohydraat bevat.

Na drogen, zoals hierboven is aangegeven, en 2 uren calcineren onder industriële stikstof bij 400°C, bevat de verkregen katalysator
10 (katalysator F) 0,40 gew.% rhodium, 0,51 gew.% rhenium, 0,33 gew.% koper, 0,8 gew.% strontium en 0,91 gew.% magnesium.

VOORBEELD VII

Men past de aluminiumoxydedrager in de vorm van bolletjes van de Voorbeelden I tot III toe.

15 Een hoeveelheid overeenkomende met 1000 g droge drager brengt men 5 uren in aanraking met 2200 ml oplossing S die 4,1 g rhodium in de vorm van rhodiumtrichloride en 57 ml p.a. zuiver zoutzuur ($d_{20^{\circ}\text{C}} = 1,19$) bevat. Daarna laat men de katalysator afdrui-
pen, droogt 5 uren bij 80°C, daarna 3 uren bij 220°C, impregneert daarna
20 in een schaal met 590 ml van de oplossing S' die 7,45 g ammonium-perrhenaat, 15,5 g cuprinitraat-hexahydraat, 32,5 g uranyl-nitraat-hexahydraat en 40 g citroenzuur-monohydraat bevat. Na 3 uren verouderen onder omgevingslucht, 2 uren drogen bij 50°C, daarna 3 uren bij 120°C en 1 uur bij 240°C, calcineert men de katalysator
25 tenslotte 2 uren bij 320°C en reduceert daarna 6 uren onder waterstof bij 500°C.

De uiteindelijke katalysator (katalysator G) bevat 0,40 gew.% rhodium, 0,51 gew.% rhenium, 0,54 gew.% koper en 1,5 gew.% uraan.

VOORBEELD VIII

30 Een in de handel verkrijgbare drager van γ c aluminiumoxyde, bestaande uit bolletjes met een diameter tussen 1,8 en 2,5 mm ,

8006129

specifiek oppervlak $190 \text{ m}^2/\text{g}$ en een poriënvolume $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$,
tevorens bevochtigd door stomen, impregneert men als volgt:

- Een hoeveelheid overeenkomende met 1000 g droge drager brengt
men in aanraking met 2500 ml oplossing die $4,1 \text{ g}$ rhodium in de
5 vorm van rhodiumtrichloride en 52 ml p.a. zuiver zoutzuur
($d_{20^\circ\text{C}} = 1,19$) bevat; na 5 uren langzaam roeren zuigt men de drager
af, droogt 5 uren bij 80°C , daarna 2 uren bij 150°C en 3 uren bij
 240°C , en brengt daarna in aanraking met $1,60 \text{ g}$ platina in de
vorm van chloorplatinazuur, $7,85 \text{ g}$ ammoniumperrhenaat en 25 ml
10 zuiver zoutzuur in 2000 ml waterige oplossing, na 6 uren staan
filtreert men de drager af, en wint de moederlogen terug die rhenium
bevatten. Het produkt droogt men tenslotte zoals hierboven is
aangegeven en reduceert daarna onder een mengsel van waterstof en
stikstof (20-80) gedurende 2 uren bij 300°C en daarna 5 uren bij
15 550°C .

Na reduceren impregneert men de katalysator tenslotte met
 680 ml oplossing die $9,5 \text{ g}$ zilvernitraat, 15 g glycolzuur,
 $22,88 \text{ g}$ bariumnitraat en $5,3 \text{ g}$ kaliumnitraat bevat, laat daarna
5 uren onder lucht verouderen, droogt zoals hierboven is aangegeven
20 en aktiveert tenslotte 6 uren bij 450°C onder industriële stikstof
($1\% \text{ O}_2 - 99\% \text{ N}_2$).

De gerede katalysator (katalysator H) bevat $0,4 \text{ gew.}\%$ rhodium,
 $0,15 \text{ gew.}\%$ platina, $0,6 \text{ gew.}\%$ zilver, $0,40 \text{ gew.}\%$ rhenium,
 $1,2 \text{ gew.}\%$ barium en $0,2 \text{ gew.}\%$ kalium.

25 VOORBEELD IX (vergelijkend voorbeeld).

Men herhaalt de bereiding volgens Voorbeeld VII, doch met
 $6,3 \text{ g}$ rhodium in de vorm van rhodiumtrichloride en met 590 ml
impregneringsoplossing S' die uitsluitend $50,9 \text{ g}$ uranylnitraat -
hexahydraat en 40 g citroenzuur-monohydraat bevat, de rest van de
30 bereiding is volledig gelijk aan die van Voorbeeld VII. De gerede
katalysator (katalysator I) bevat $0,60 \text{ gew.}\%$ rhodium en $2,35 \text{ gew.}\%$

uraan.

VOORBEELD X

Men gebruikt opnieuw de drager als beschreven in Voorbeeld I.

Men brengt een hoeveelheid overeenkomende met 1000 g droge drager
5 in aanraking met 2000 ml waterige oplossing die 4,07 g rhodium in
de vorm van het trichloride, 2,1 g palladium in de vorm van het
chloride en 40 ml zuiver zoutzuur ($d_{20^{\circ}\text{C}} = 1,19$) bevat. Na 5 uren
circuleren van de oplossing door een buis, gevuld met de aluminium-
oxydedrager, laat men de drager afdruppen, droogt bij 50°C , daarna
10 bij 100°C , vervolgens bij 150°C en daarna bij 200°C , gedurende
2 uren voor elke aangegeven temperatuur, brengt daarna in een schaal
en impregneert met 550 ml waterige oplossing die 4,6 g goud in de
vorm van het trichloride en 5,8 g ammoniumperrrhenaat bevat; men
herhaalt het drogen zoals hierboven is vermeld, calcineert de
15 katalysator 2 uren onder lucht bij 400°C , impregneert daarna met
550 ml waterige oplossing die 26,7 g kaliumnitraat en 19,5 g
rubidiumnitraat bevat, droogt daarna zoals hierboven is aangegeven
en reduceert tenslotte 6 uren bij 540°C onder waterstof. De gerede
katalysator (katalysator J) bevat 0,4 gew.% rhodium, 0,2 gew.%
20 palladium, 0,45 gew.% goud, 0,40 gew.% rhenium, 1 gew.% kalium,
en 0,5 gew.% rubidium.

VOORBEELD XI

In tabel A zijn de resultaten weergegeven die verkregen zijn
bijde dealkyleringsproef van toluen tot benzeen met de katalysatoren
25 A, B en C. De katalysatoren A en B maken geen deel uit van de
uitvinding.

De werkomstandigheden bij de proef zijn als volgt:

Druk: 7 atmosfeer

L.H.S.V. = 2 vol.delen voeding/vol.deel katalysator/uur

30 water/voeding = 5 mol/mol.

De aanvangswerkzaamheid wordt bepaald na een werkingsduur van 100
uren.

8006129

De voeding bestaat uit 97 mol.% toluen en 3 mol.% xylenen en bevat 0,2 p.p.m. zwavel. De niet-omgezette xylenen en toluen worden naar het reactievat teruggevoerd.

De molaire omzetting C van de voeding wordt bepaald met de
5 formule :

$$\text{omzetting} = 100 \frac{\frac{(\text{toluen} + \text{xylenen})}{\text{toegevoerd}} - \frac{(\text{toluen} + \text{xylenen})}{\text{onttrokken}}}{(\text{toluen} + \text{xylenen}) \text{ toegevoerd}}$$

10 In tabel A is de temperatuur aangegeven die nodig is voor het verkrijgen van een molaire omzetting van 70% van de voeding.

De selektiviteit S ten opzichte van benzeen wordt bepaald volgens de formule:

15
$$\text{selektiviteit} = 100 \times \frac{\text{gevormde benzeen (mol)}}{\text{omgezet toluen en xylenen (mol)}}$$

De molaire opbrengst aan benzeen R_{BZ} is gelijk aan het produkt van de omzetting en de selektiviteit.

De hoeveelheid afgebroken aromatische kernen R_{DEG} is gelijk aan het verschil tussen de omzetting C en de opbrengst aan
20 benzeen R_{BZ} .

$$R_{DEG} = C - R_{BZ}$$

De stabiliteit van de katalysatoren, uitgedrukt met $S(^{\circ}C/1000 \text{ uren})$, toont met hoeveel men de temperatuur in het reactievat moet verhogen om de omzetting op 70 mol.% gedurende
25 1000 werkingsuren stabiel te houden.

TABEL A

Voorbeeld No.	Katalysator No.	Samenstelling werkzame fase (gew.%)	T (°C) voor een omzetting van 70% t=100 u - t=1100 u uren	Stabiliteit S (°C/1000 uren)	S Selectiviteit t.o.v. benzeen (C = 70% t = 100 uren)	B _{BZ} Molaire opbrengst aan benzeen	R _{DEG.} % afgebroken aromatische kernen
I	A	0,58 Rh-0,57 Re 1,5 K-0,3 Ca	475 496	21	95,8	67,06	2,94
I	A'	0,58 Rh-0,57 Re 1,8 K	475 497	21	95,9	67,04	2,95
II	B	0,58 Rh-0,57 Cu 1,5 K - 0,3 Ca	446 472	26	94,6	66,22	3,84
II	B'	0,58 Rh-0,57 Cu 1,8 K	446 471	26	94,5	66,20	3,85
III	C	0,58 Rh-0,57 Re 0,33 Cu - 0,97 K 0,5 Ca	461 471	12	97,2	67,93	2,01

8006129

Tabel A toont dat de katalysatoren A, A', B en B', volgens de hierboven beschreven bekende stand der techniek niet even goed zijn als de katalysator C, die zowel koper als rhenium bevat. Deze laatste katalysator is namelijk veel selektiever dan de katalysatoren A, A', B en B': bij een omzetting van 70% is daardoor de
5 afbraak van de aromatische kern met de katalysator C zeer veel kleiner. Deze katalysator C is eveneens stabielere dan de bekende katalysatoren. Katalysator C bezit tenslotte een werkzaamheid (temperatuur voor 70% omzetting) die ongeveer gelijk is aan de meest aktieve bekende katalysator.

10 VOORBEELD XII

De katalysatoren van de voorbeelden IV tot X zijn onderzocht onder de omstandigheden van Voorbeeld XI met dezelfde voeding als in Voorbeeld XI. De katalysator van Voorbeeld IX (katalysator I) valt niet onder de uitvinding; tabel B geeft de verkregen resultaten
15 weer, uitgedrukt op dezelfde wijze als in Voorbeeld IX.

Vergelijking van de verrichtingen van de katalysatoren G en I toont dat het toevoegen van rhenium en koper (katalysator G) aan het rhodium-uraniummengsel (bekende katalysator I) op onverwachte wijze een veel betere werkzaamheid (veel lagere temperatuur voor
20 een omzetting van 70%), een veel betere selektiviteit (winst van ongeveer 9 punten) en een veel betere stabiliteit (meer dan 31 bij 11°C/1000 uren) verschaft.

Soortgelijke resultaten worden verkregen door het rhenium-zilver en rhenium-goud mengsel toe te voegen.

25 De prestaties van de katalysatoren van de andere hiernavolgende voorbeelden lichten de uitvinding verder toe.

8006129

TABEL B

Voor- beeld No.	Kataly- sator No.	Samenstelling van de werkzame fase (gew.%)	T (°C) voor een omzetting (C) van 70%		Stabili- teits (°C/1000 uren)	S Molaire se- lectiviteit t.o.v. ben- zeen T = 100 uren c = 70%	R _{BZ} Molaire opbrengst benzeen t = 100 uren	R _{DEG} % afgebroken aromatische kernen
			t=100 uren	t=1100 uren				
IV	D	0,40 Rh-0,56 Re-0,4 Mg 0,33 Cu-0,2 K-1,06 U	455	466	11	97,7	68,5	1,6
V	E	0,40 Rh-0,51 Re-0,33 Cu 0,5 Mg-1,21 Ba	460	472	12	97,6	68,3	1,7
VI	F	0,40 Rh-0,51 Re-0,33 Cu 0,91 Mg-0,8 Sr	455	468	13	97,5	68,2	1,8
VII	G	0,40 Rh-0,51 Re-0,54 Cu 1,5 U	452	463	11	97,4	68,45	1,65
VIII	H	0,40 Rh-0,15 Pt-0,40 Re 0,6 Ag-1,2 Ba-0,2 K	459	475	16	98,1	68,7	1,41
IX	I	0,60 Rh-2,35 U	488	519	31	88,5	61,95	8,04
X	J	0,40 Rh-0,2 Pd-0,40 Re 0,45 Au-1 K-0,5 Rb	464	479	15	97,0	67,9	1,2

VOORBEELD XIII

Om de dehydrocycliserende eigenschappen van de katalysatoren volgens de uitvinding toe te lichten, is een nieuwe reeks proeven uitgevoerd met de katalysatoren A, B, C, G, I onder de omstandigheden van Voorbeeld XI, met een synthetische voeding bestaande uit

- 5 88,2 mol.% tolueen
 2,7 mol.% xylenen
 9,1 mol.% n-heptaan.

In alle proeven wordt n-heptaan tot meer dan 99,5 % omgezet. Het niet-omgezette tolueen en xylenen worden naar het reactievat
10 teruggevoerd.

Tabel C geeft de resultaten van de proeven weer.

In dezelfde tabel zijn opnieuw de resultaten van de proeven van de voorbeelden XI en XII weergegeven met het tolueen-xylenenmengsel.

- 15 De omzetting, selektiviteit, opbrengst, zijn uitgedrukt volgens de bovenstaande definities, n-heptaan komt derhalve niet in de berekeningen voor.

Bij de katalysatoren A, C en G neemt men waar dat, op onverwachte wijze de opbrengst aan benzene veel hoger is dan de
20 omzetting van de voeding, er zijn derhalve meer aromatische kernen gevormd die niet zijn omgezet. Dit komt door de dehydrocyclisatie van heptaan tot aromatische kernen onder de proefomstandigheden. De selektiviteit is daardoor hoger dan 100%.

Het werken met de katalysatoren B en I in tegenwoordigheid
25 van alkanen leidt tot een vermindering van de werkzaamheid zonder verbetering van de selektiviteit.

Katalysator A vertoont dezelfde dehydrocycliserende eigenschappen als de katalysatoren volgens de uitvinding, doch is minder werkzaam en minder stabiel.

- 30 Soortgelijke resultaten worden verkregen met C₆ - C₁₀ alkaanfractie en met het rhenium-zilver en rhenium-goudmengsel.

Opgemerkt wordt dat in alle voorbeelden en in het algemeen de voor gebruik gereede dealkyleringskatalysatoren bij voorkeur 0,1 tot 4 gew.% en meer in het bijzonder 0,1 tot 2 gew.% halogeen ten opzichte van de droge katalysatormassa bevatten. Het voorkeurs-
5 halogeen is in het algemeen chloor.

TABEL C

Voor- beeld No.	Kataly- sator No.	Samenstelling van de werkzame fase (gew.%)	T (°C) voor een omzetting (C) van 70% t=100 uren	Selecti- viteit t.o.v. benzeen t = 100 uren	Opbrengst aan ben- zeen	T (°C) voor een omzet- ting 70% t=100 uren	Selec- tivi- teit t.o.v. ben- zeen	Opbrengst aan benzeen
			← voeding toluen + xylenen → voorbeelden XI, XII			← voeding toluen + n-C ₇ + xyleen → voorbeeld XIII		
I	A	0,58 Rh-0,57 Re 1,5 K - 0,3 Ca	475	95,8	67,06	483	101	70,7
II	B	0,58 Rh-0,57 Cu 1,5 K - 0,3 Ca	446	94,6	66,22	470	94,1	65,8
III	C	0,58 Rh-0,57 Re 0,33 Cu-0,97 K-0,5 Ca	461	97,2	67,93	466	102	71,5
VII	G	0,40 Rh-0,51 Re 0,54 Cu-1,5 U	452	97,4	68,45	457	102,6	71,76
IX	I	0,6 Rh-2,35 U	488	88,5	61,95	503	87,9	61,50

CONCLUSIES

1. Katalysator, omvattende a) een aluminiumoxydedrager en bevattende ten opzichte van het gewicht van de katalysator, b) 0,1 tot 2 gew.% rhodium, c) 0,05 tot 2 gew.% van tenminste een metaal uit de groep I B van het Periodiek Systeem, gekozen uit koper, zilver en goud, d) 0,05 tot 2 gew.% rhenium en e) 0,02 tot 5 gew.% van tenminste een ander metaal, gekozen uit lithium, ^{natrium}/kalium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, baryum en uranium.
2. Katalysator volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalysator, ten opzichte van het gewicht van de katalysator 0,1 tot 1 gew.% rhodium, 0,05 tot 1 gew.% van tenminste een metaal, gekozen uit koper, zilver en goud, 0,1 tot 0,9 gew.% rhenium en 0,1 tot 3,5 gew.% van tenminste een ander metaal, gekozen uit lithium, natrium, kalium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium en uranium bevat, waarbij de drager van de katalysator een specifiek oppervlak bezit van meer dan 50 m²/g.
3. Katalysator volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de katalysator bovendien 0,1 tot 1 gew.% van tenminste een ander metaal uit de groep VIII, gekozen uit ruthenium, palladium, osmium, iridium en platina bevat.
4. Katalysator volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het andere metaal uranium is.
5. Katalysator volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de katalysator 20 tot 80 gew.% rhodium ten opzichte van het totale gewicht van de toegepaste metalen uit groep VIII bevat.
6. Katalysator volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de katalysator (a) een aluminiumoxydedrager met specifiek oppervlak groter dan 80 m²/g, en ten opzichte van het gewicht van de katalysator:
b) 0,25 tot 0,70 gew.% rhodium,
c) 0,05 tot 0,6 gew.% koper,

8006129

- d) 0,2 tot 0,7 gew.% rhenium,
- e) 0,1 tot 1 gew.% kalium en 0,2 tot 3 gew.% van tenminste een metaal, gekozen uit uraan, barium, magnesium, calcium, strontium, en rubidium, bevat.

7. Katalysator volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de katalysator:

- a) een aluminiumoxydedrager met een specifiek oppervlak van meer dan 80 m²/g, en ten opzichte van het gewicht van de katalysator:
- b) 0,1 tot 0,6 gew.% rhodium,
- c) 0,05 tot 0,6 gew.% van tenminste een metaal gekozen uit koper en zilver,
- d) 0,2 tot 0,6 gew.% rhenium, en
- e) 0,1 tot 0,5 gew.% kalium, 0,05 tot 1 gew.% magnesium en 0,7 tot 3 gew.% van tenminste een ander metaal, gekozen uit uraan, barium, calcium, strontium, lithium en rubidium, bevat.

8. Katalysator volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de katalysator bovendien 0,1 tot 0,6 gew.% van tenminste een metaal gekozen uit platina, palladium, en ruthenium bevat.

9. Werkwijze voor het dealkyleren met waterdamp van tenminste een alkylaromatische koolwaterstof, met het kenmerk, dat men dealkyleert in tegenwoordigheid van een katalysator volgens één of meer der conclusies 1-8.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men een voeding die tenminste een alkylaromatische koolwaterstof bevat, dealkyleert.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de voeding bestaat uit de effluenten van katalytisch reformen of afkomstig is van de vorming van aromatische koolwaterstoffen.

12. Werkwijze volgens conclusie 9-11, met het kenmerk, dat men toluen tot benzeen dealkyleert.