

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

124300

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.11.79 (P. 219 814)

Pierwszeństwo: 23.11.78 dla zastrz. 1—6
Związek Socjalistycznych
Republik Radzieckich

Zgłoszenie ogłoszono: 08.09.80

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1985

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl⁸

B01J 23/89
C07C 4/18

Twórcy wynalazku: Georgy Lazarevich Rabinovich, Gdal Nossonovich Maslyansky, Ljubov Mikhailovna Birjukova, Emmanuil Aronovich Levitsky, Kira Lvovna Volkova, Zoya Petrovna Lukina, Viktor Nikolaevich Mozhaiko

Uprawniony z patentu: Georgy Lazarevich Rabinovich, Leningrad; Gdal Nossonovich Maslyansky, Leningrad; Ljubov Mikhailovna Birjukova, Leningrad; Emmanuil Aronovich Levitsky, Novosybirsk; Kira Lvovna Volkova, Leningrad; Zoya Petrovna Lukina, Leningrad; Viktor Nikolaevich Mozhaiko, Leningradskaya oblast, Otradnoe (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Katalizator odalkilowywania alkilobenzenów i frakcji aromatyzowanych benzyn na drodze konwersji z parą wodną

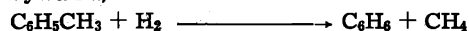
1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator odalkilowywania alkilobenzenów i frakcji aromatyzowanych benzyn na drodze konwersji z parą wodną, odnosi się on więc do dziedziny syntezy petrochemicznej.

Katalizator według wynalazku stosuje się do odalkilowywania alkilobenzenów, głównie toluenu, alkiloaromatycznych węglowodorów C₉—C₁₀, frakcji aromatyzowanych benzyn reformingu, hydrorafinowanych benzyn pirolizy, zawierających aromatyczne i niearomatyczne węglowodory. Zastosowanie katalizatora według wynalazku pozwala na otrzymanie niskocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza benzenu.

Benzen jest najcenniejszym węglowodorem aromatycznym. Jest on szeroko stosowany w celu otrzymywania znacznej ilości półproduktów: cykloheksanu, etylobenzenu, kumenu, aniliny, które znajdują zastosowanie do wytwarzania mas plastycznych; włókien syntetycznych, kauczuków i barwników.

Benzen otrzymuje się głównie na drodze katalizacyjnego reformingu wąskich frakcji benzynowych na glinoplatynowych katalizatorach. Istotną część benzenu wytwarza się także na drodze odalkilowywania toluenu w obecności wodoru (hydroodalkilowywania).



Znane są z opisu patentowego St. Zjedn. Am. Pn. nr 3 634 532 i opisu patentowego RFN nr

2

2 049 151 katalizatory do odalkilowywania alkilobenzenów w obecności pary wodnej, zawierające jako składnik aktywny nikiel.

Podstawową wadą katalizatorów niklowych jest ich krańcowo niska stabilność. Międzyregeneracyjny czas pracy takich katalizatorów jest ograniczony do kilku godzin.

Znane są z opisu świadectwa autorskiego ZSRR nr 198 310, z opisu patentowego St. Zjedn. Am. Pn. nr 3 595 932 i z opisu patentowego RFN nr 1 793 129 katalizatory, które zawierają metale z grupy platyny, naniesione na porowaty, obojętny nośnik, najczęściej tlenek glinowy. Stosuje się rozmaite odmiany tlenku glinowego takie jak γ , η , δ , θ , α odmiana, a także glinokrzemiany. Wymienione katalizatory uaktywnia się metalami alkalicznymi, ziem alkalicznych, metalami z podgrupy żelaza (żelazo, kobalt, nikiel), podgrupy chromu (chrom, molibden, wolfram), podgrupy wanadu (wanad, niob, tantal), miedzią, a także dodatkami pierwiastków grup lantanu i aktynu, co jest opisane w opisach patentowych St. Zjedn. Am. Pn. nr nr 3 436 433, 3 436 434, 3 649 706, 3 649 707, 3 848 014, brytyjskim opisie patentowym nr 1 313 941 i zgłoszeniu japońskim nr 7 412 630. Wyliczone powyżej znane katalizatory odalkilowywania z parą wodną mają z punktu widzenia stabilności większe perspektywy, niż zawierające nikiel katalizatory kontaktowe.

Wadą takich katalizatorów jest istotna waga

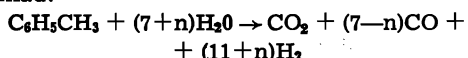
udziału ubocznych reakcji rozszczepiania pierścienia benzenowego, co obniża selektywność tworzenia się benzenu i w końcowym wyniku, wydajność końcowego produktu.

Oprócz tego, na wymienionych katalizatorach więcej lub mniej możliwą do przyjęcia selektywność odalkilowywania dochodząca do 90—95% molowych w stosunku do teoretycznie możliwej osiąga się wyłącznie przy stosunkowo niewysokim (40—60%) stopniu konwersji surowca.

Zwiększenie stopnia przemiany wyjściowego surowca, na przykład, ze względu na podwyższenie temperatury, prowadzi do dalszego obniżenia selektywności procesu i odpowiednio do zwiększenia strat kosztownego surowca węglowodorowego.

Z metali grupy platyny najbardziej aktywnym jest rod, naniesiony na tlenek glinowy, co opisano w opisie świadectwa autorskiego ZSRR nr 198 310 i w opisie patentowym RFN 1 793 124. Główną wadą glinorodowego katalizatora jest jego niska selektywność w reakcji odmetylowania toluenu, wynosząca 90% molowych przy konwersji toluenu 60%, co odpowiada wydajności benzenu 54% molowej.

Alkilaromatyczne węglowodory w warunkach procesu odalkilowywania z parą wodną, poza podstawową reakcją odalkilowywania w benzen, podlegają rozpadowi do tlenków węgla i wodoru, na przykład:



Stosunek wydajności produktu docelowej reakcji odalkilowywania do sumarycznej konwersji węglowodorowego surowca charakteryzuje selektywność odalkilowywania, która dla odmetylowania toluenu może być wyrażona w sposób następujący:

$$\text{Selektywność, \% molowe} = \frac{\text{wydajność benzenu, \% molowe}}{\text{konwersja toluenu, \%}} \cdot 100$$

Selektywność procesu zależy od właściwości stosowanego katalizatora.

Najlepszą selektywnością dysponują katalizatory w których oprócz rodu są obecne dodatki innych pierwiastków, sprzyjających zwiększeniu selektywności odalkilowywania.

Znany jest z opisu patentowego St. Zjedn. Am. Pn. nr 3 436 433 katalizator, zawierający w procentach wagowych: 0,9% rodu, 10% tlenku chromowego, 1% tlenku żelazowego i 2% tlenku potasowego, resztę stanowi tlenek glinowy. Zgodnie z opisem przeprowadzano reakcję odmetylowania toluenu z parą wodną na znanym katalizatorze.

Podstawową wadą znanego katalizatora jest jego stosunkowo nieduża selektywność w danej reakcji, wynosząca 94,9% molowych. Niedogodnością jest także warunek, że wymienioną selektywność osiąga się przy niewystarczająco wysokiej konwersji toluenu w cyklu, około 50%. Zwiększenie konwersji toluenu, jak wspomniano powyżej, prowadzi do jeszcze ostrzejszego obniżenia selektywności odmetylowania, to jest do zmniejszenia wydajności benzenu w stosunku do nieprzereagowanego toluenu.

Dodatki aktywujące, przytoczone we wskazanym opisie patentowym, nie zapewniają selektywności odmetylowania toluenu powyżej 95% molowych przy wysokim powyżej 50% stopniu konwersji surowca.

Pomimo oczywistych zalet odalkilowywania z parą wodną, do obecnych czasów nie została opracowana przemysłowa technologia takiego procesu, ponieważ nie został sporządzony katalizator, posiadający selektywność i stabilność, wystarczającą do wykonania procesu na skalę przemysłową.

Celem wynalazku jest usunięcie omówionych wad i niedogodności.

W tym celu opracowano katalizator do odalkilowywania alkilobenzenów i frakcji aromatycznych benzyn, zapewniający wysoki stopień selektywności procesu przy wysokim stopniu konwersji wyjściowego surowca.

Jako podstawę wynalazku przyjęto zagadnienie zwiększenia stopnia selektywności procesu odalkilowywania przy wysokim stopniu konwersji wyjściowego surowca na drodze zmiany składu katalizatora.

Zagadnienie to rozwiązano za pomocą katalizatora odalkilowywania alkilobenzenów i frakcji aromatyzowanych benzyn, zawierającego rod lub rod w mieszaninie z innym szlachetnym metalem ósmej grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 0,1—2% wagowych na nośniku, i jeden z pierwiastków, wybranych z grupy żelaza, kobaltu, niklu, miedzi i wanadu, w ilości 0,01—5% wagowych, który to katalizator według wynalazku zawiera co najmniej jeden z pierwiastków, wybranych z grupy selenu lub ołowiu w ilości 0,003—3% wagowych.

Stwierdzono, że nawet nieznaczne ilości selenu i/lub ołowiu (0,003% wag.) prowadzą do istotnego zwiększenia selektywności działania katalizatorów odalkilowywania. Przez wprowadzenie do katalizatora selenu i/lub ołowiu w większych ilościach można uzyskać wyjątkową dużą selektywność, sięgającą 100%. Przy tym proces odalkilowywania należy prowadzić w wyższej temperaturze.

Korzystnie katalizator zawiera selen w ilości 0,003—0,1% wagowych. Katalizator według wynalazku może zawierać ołów korzystnie w ilości 0,01—3% wagowych.

Effekt dodawania selenu i/lub ołowiu do katalizatorów zawierających rod lub rod w mieszaninie z innym szlachetnym metalem ósmej grupy układu okresowego pierwiastków na tlenku glinowym, zwłaszcza do glinorodowego katalizatora, jeszcze bardziej zwiększa się, jeśli nowe dodatki (selenu, ołowiu) wprowadza się do składu katalizatora jednocześnie z wprowadzaniem dodatków, takich jak żelazo, kobalt, nikiel, chrom, miedź, wanad w ilości 0,01—5% wagowych.

Oprócz tego, w celu zwiększenia stabilności i zmniejszenia tworzenia się koksu wprowadza się do składu katalizatora dodatki metali alkalicznych i/lub ziem alkalicznych w ilości 0,01—5% wagowych.

Szczególnie korzystne katalizatory (a—f) według wynalazku zawierają następujące składniki w ilościach wyrażonych w procentach wagowych: a)

0,1—1% rodu, 0,005—0,1% selenu, 0,05—2,0% miedzi, 0,05—3,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości; b) 0,1—1,0% rodu, 0,005—0,1% selenu, 0,1—3,0% żelaza, 0,05—3,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości; c) 0,1—1,0% rodu, 0,01—1,0% ołowiu, 0,1—3,0% żelaza, 0,01—1,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości; d) 0,1—1,0% rodu, 0,01—1,0% ołowiu, 0,05—2,0% miedzi, 0,01—1,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości; e) 0,1—1,0% rodu, 0,005—0,1% selenu, 0,05—2,0% miedzi, 0,05—3,0% potasu, 0,05—0,3% magnezu i tlenek glinowy w pozostałej ilości; f) 0,1—1,0% rodu, 0,005—0,1% selenu, 0,1—3,0% żelaza, 0,05—3,0% potasu, 0,05—0,3% magnezu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.

Proces odalkilowywania na wymienionych katalizatorach przeprowadza się w temperaturze 400—700°C, korzystnie 450—650°C, pod ciśnieniem od atmosferycznego do 3039 kPa, korzystnie 101,3—1519,5 kPa, szybkości objętościowej przepuszczania węglowodorowego surowca 0,3—10 objętości na objętość katalizatora na godzinę, korzystnie 1—3 i przy molowym stosunku pary wodnej do węglowodoru 2—20, korzystnie 3—10. Jako surowiec stosuje się toluen, ksyleny, etylobenzen, mieszaniny aromatycznych węglowodorów C_6 — C_{10} , frakcje produktów katalizy z reformingu, zawierające na równi z aromatycznymi także niearomatyczne węglowodory; frakcje hydrowodowane benzyn pirolyzy, zawierające benzen, toluen, aromatyczne C_6 — C_9 i niearomatyczne węglowodory (parafinowe i naftenowe).

Podstawowym produktem przedłożonego sposobu odalkilowywania jest benzen, ubocznym produktem gaz zawierający wodór, który może być stosowany jako topliwo lub też dla otrzymywania wodoru. Stosowanie jako surowca aromatycznych węglowodorów C_6 — C_{10} pozwala otrzymywać jako podstawowe produkty benzen, toluen i ksyleny. Produkty, które nie mają praktycznego interesu (zastosowania), na przykład toluen, można za wracać do procesu odalkilowywania w celu zwiększenia wydajności cenniejszych produktów, na przykład benzenu.

Według wynalazku, nośnikiem katalizatora jest tlenek glinowy o powierzchni właściwej od 10 do 400 m²/g i sumarycznej objętości porów 0,3—1,2 cm³/g.

Sposób przygotowywania katalizatora nie jest decydującym warunkiem osiągnięcia przypisanych mu właściwości, w związku z czym mogą być stosowane różne znane metody. Składniki katalizatora nanosi się na nośnik przez nasycanie albo równocześnie albo na drodze kolejnego nasycania wodnymi lub dowolnymi innymi odpowiednimi roztworami wyżej wymienionych substancji. Składniki można także wprowadzać do pasty wodorotlenku glinowego z następującym granulowaniem i wysuszeniem.

Nasycanie można przeprowadzać albo roztworem o objętości równej sumarycznej objętości porów nośnika, albo roztworem o nadmiernej objętości z następującym odlaniem nadmiaru wody.

Jako rozpuszczalne sole metali można stosować związki halogenowe, kwaśne węglany, azotany,

mrówczany, octany, szczawiany, kwasy i ich sole amonowe. Jednakże przy wprowadzaniu metali do składu katalizatorów należy wykluczyć lub ograniczyć stosowanie soli zawierających siarkę (siarczany, siarczyny), ponieważ jednocześnie z kationem metalu w tym przypadku do katalizatora wprowadziłoby się siarkę w ilości, która mogłaby okazać się katalityczną lub nadmierną zawartością siarki w katalizatorze.

Selen można wprowadzać na drodze nasycania roztworami selenowego, selenawego kwasu lub ich soli. Celem wprowadzenia ołowiu stosuje się jego rozpuszczalne związki, na przykład chlorki, octany ołowiu.

W przypadku oddzielnego nanoszenia składników na tlenek glinowy można pomiędzy etapami nasycania, oprócz suszenia katalizatora w temperaturze 100—200°C przeprowadzić prażenie w temperaturze 300—600°C i/lub redukcję wodorem lub gazem zawierającym wodór w temperaturze 250—550°C. Po zakończeniu nanoszenia ostatniego składnika katalizator suszy się w temperaturze 100—200°C, a następnie przepraża się w strumieniu powietrza lub azotu w temperaturze 300—600°C. Przeprażony katalizator redukuje się dla kontaktu z alkilooaromatycznymi węglowodorami wodorem lub gazem zawierającym wodór w temperaturze 250—550°C w celu przeprowadzenia tworzących się podczas prażenia tlenków metali w zredukowaną aktywną formę.

Pierwiastki grupy platyny w zredukowanym katalizatorze występują głównie w postaci metali. Metale alkaliczne i ziem alkalicznych występują w postaci tlenków i prawdopodobnie tworzą z tlenkiem glinowym związki typu glinianów. Żelazo, kobalt, nikiel, chrom, wanad, miedź i ołów występują prawdopodobnie, częściowo w zredukowanym stanie, a częściowo w formie jonowej. Selen w przeprażonym katalizatorze znajduje się zawsze w postaci jonów selenowych, lecz w zredukowanym katalizatorze może występować także w postaci selenków metali.

Przedłożony katalizator wykazuje następujące zalety w stosunku do znanych katalizatorów:

- zapewnia większą selektywność odalkilowywania i odpowiednio, wyższą wydajność końcowych produktów w stosunku do przereagowanego surowca;
- pozwala na prowadzenie procesu przy znacznie wyższej konwersji surowca w ciągu cyklu bez istotnego obniżenia selektywności procesu;
- zapewnia wysoką stabilność katalizatora.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej składy i właściwości konkretnych katalizatorów według wynalazku.

Przykład I. Katalizator 10 składa się w % wagowych z:

rodu	— 0,6
wanadu	— 1
potasu	— 0,03
selenu	— 0,03
nośnika	— reszta.

Sposób sporządzania katalizatora: 400 g wodorotlenku glinowego o 25% wagowej zawartości tlenku glinowego miesza się stopniowo ze 100 ml roz-

tworu wanadanu amonowego, zawierającego 1,02 g wanadu i 10 ml roztworu selenianu amonowego, zawierającego 0,03 g selenu. Mieszaninę miesza się dokładnie, wytłacza się, suszy 3 godziny w 100°C i następnie wypraża się w strumieniu powietrza w temperaturze 550°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się wytłoczyny o średnicy 1,5–2 mm, długości 3–4 mm. Otrzymany nośnik nasycza się 120 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,62 g rodu w postaci trójwodoru chloru rodu, 0,03 g potasu w postaci azotanu potasowego i 4,8 ml lodowatego kwasu octowego. Nadmiar wody odparowuje się w temperaturze 50°C i przy ciągłym mieszaniu. Po odparowaniu katalizator suszy się w temperaturze 130°C w ciągu 3 godzin i przepraża w strumieniu powietrza, stopniowo podwyższając temperaturę do 500°C.

Prażenie w temperaturze 500°C kontynuuje się w ciągu 2 godzin. Jako nośnik stosuje się γ -tlenek glinowy, stanowiący kulki o średnicy 2,5 mm. Powierzchnia właściwa nośnika wynosi 230 m²/g, sumaryczna objętość porów — 0,55 cm³/g.

Rezultaty badań katalizatorów sporządzonych według przykładów I—II przytoczono w tabeli 1. Doświadczenia prowadzono pod podwyższonym ciśnieniem w stalowym reaktorze rurowym o średnicy 36 mm, wyposażonym w kieszeń dla termopary o średnicy 8 mm. Do reaktora ładuje się 60 cm³ przeprażonego katalizatora i redukuje wodorem, podawanym z szybkością 100 l/h, zwiększając stopniowo w ciągu 8 godzin temperaturę do 500°C i pozostawia się w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu redukcji podaje się wodę do reaktora, odłącza się podawanie wodoru i ustala się konieczną temperaturę doświadczenia, po czym podaje się do reaktora toluen albo benzynę z reformingu.

Ciekłe produkty reakcji skrapla się w chłodnicy, po czym oddziela produkty gazowe od ciekłych w oddzielaczu gazu.

Przykład II. Katalizator 14 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
selenu — 0,03
miedzi — 0,2
potasu 2. — 2,5
nośnika — reszta.

Sposób sporządzania katalizatora:

Dla przygotowania katalizatora stosuje się ten sam nośnik, co w przykładzie I.

100 g nośnika wyprażonego w 550°C w ciągu 2 godzin, nasycza się 60 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,03 g selenu w postaci kwasu selenowego. Po trzygodzinnym wyczekiwaniu, nadmiar wilgoci usuwa się strumieniem podgrzewanego do 50°C powietrza. Następnie katalizator suszy się w 130°C w ciągu 6 godzin i praży w 550°C w ciągu 2 godzin. Po wyprażeniu katalizator nasycza się 120 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,62 g rodu w postaci trójwodoru chloru rodu, 0,21 g miedzi w postaci chloru miedzi, 2,57 g potasu w postaci azotanu potasowego i 7,2 g kwasu solne-

go o ciężarze właściwym 1,19. Katalizator pozostawia się na okres 3 godzin, nadmiar wilgoci odparowuje strumieniem podgrzewanego do 50°C powietrza do stanu powietrzno-suchego. Po odparowaniu katalizator suszy się w 50°C, 110°C i 130°C po trzy godziny w każdej temperaturze, praży w strumieniu powietrza w ciągu 2 godzin w 400°C.

Badania katalizatora prowadzono analogicznie do opisanych w przykładzie I.

10 Wyniki badań przytoczono w tabeli 1.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki doświadczeń, które ilustrują skuteczność selenu w katalizatorach zawierających, oprócz rodu i wymienionych pierwiastków, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, chrom, wanad, a także platynę, pallad, potas i magnez.

15 Przykład III porównawczy. Katalizator 15 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
nośnika — reszta.

Sposób sporządzania katalizatora:

25 Jako nośnik stosuje się kulisty tlenek glinowy o średnicy kulek 2–2,5 mm. Powierzchnia właściwa nośnika — 70 m²/g, sumaryczna objętość porów — 0,45 cm³/g. Nośnik zawiera jako domieszki 0,02% wagowych sodu i 0,003% wagowych siarki. Sposób sporządzania katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie I.

30 Wyniki badań przytoczono w tabeli 3.

Przykład IV. Katalizator 16 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
35 ołowiu — 0,02
nośnika — reszta.

Jako nośnik stosuje się tlenek glinowy analogicznie do opisanego w przykładzie III.

40 Sposób sporządzenia katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie I, lecz do roztworu nasycającego wprowadza się dodatkowo 0,02 g ołowiu w postaci octanu ołowiu. Wyniki badań przytoczono w tabeli 2.

45 Przykład V. Katalizator 17 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
ołowiu — 0,2
nośnika — reszta.

50 Jako nośnik stosuje się tlenek glinowy analogiczny do opisanego w przykładzie III.

Sposób sporządzania katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IV, lecz ilość wprowadzonego ołowiu wynosi 0,2 g. Wyniki badań przytoczono w tabeli 2.

55 Przykład VI. Katalizator 18 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
ołowiu — 0,5
nośnika — reszta.

60 Jako nośnik stosuje się tlenek glinowy analogiczny do opisanego w przykładzie III.

65 Sposób sporządzenia katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IV, lecz ilość wprowadzanego ołowiu wynosi 0,5 g. Wyniki badań przytoczono w tabeli 2.

Tabela 1
Ciśnienie 7 atm.

Nr katalizatora	Stosunek molowy wody: toluenu	Objętościowa prędkość podawania toluenu (h^{-1})	Długość badania katalizatora w danych warunkach w godz.	Temperatura w $^{\circ}C$	Konwersja toluenu w %	Wydajność benzenu w % mol.	Selektywność odmetylowania w % mol.	Skład gazu % obj.				
								H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂
10	6	1,3	180	485	70,4	68,5	97,5	66,7	21,0	2,3	9,4	0,6
14	3	2,6	120	525	66,7	65,9	98,8	56,3	27,2	1,7	14,6	0,2

Przykład VII. Katalizator 19 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,59

ołowiu — 1

nośnika — reszta.

Jako nośnik stosuje się tlenek glinowy analogiczny do opisanego w przykładzie III.

Sposób sporządzenia katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IV, lecz ilość wprowadzonego ołowiu wynosi 1,0 g. Wyniki badań przytoczono w tabeli 2.

Przykład VIII. Katalizator 20 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,58

ołowiu — 3

nośnika — reszta.

Jako nośnik stosuje się tlenek glinowy analogiczny do opisanego w przykładzie III.

Sposób sporządzenia katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IV, lecz ilość wprowadzonego ołowiu wynosi 3,1 g. Wyniki badań przytoczono w tabeli 2.

Tabela 2

Nr katalizatora	Temperatura w $^{\circ}C$	Konwersja toluenu w %	Wydajność benzenu w % mol.	Selektywność odmetylowania w % 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

Warunki badań:

ciśnienie atmosferyczne

objętościowa szybkość podawania toluenu — $1,8h^{-1}$

molowy stosunek wody: toluenu — 6

czas badania — 3 godz.

W tabeli 2 przedstawiono wpływ dodatni ołowiu do glinorodowego katalizatora na jego aktywność i selektywność w reakcji odmetylowania toluenu.

Katalizator z przykładu III nie zawiera ołowiu, jest porównawczym i nie wchodzi w zakres obecnego wynalazku. Zwiększenie zawartości ołowiu zwiększa selektywność odmetylowania; jednocześnie konieczne jest podwyższenie temperatury prowadzenia procesu.

Przykład IX. Katalizator 21 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6

ołowiu — 0,4

żelaza — 0,9

nośnika — reszta

Sposób sporządzania katalizatora: 100 g nośnika, opisanego w przykładzie XV nasycy się 120 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,61 g rodu w postaci trójwodorotlenku rodu, 0,41 g ołowiu w postaci octanu ołowiu, 2,4 ml lodowatego kwasu octowego i 0,92 g żelaza w postaci dziewięciowodzianu azotanu trójwartościowego żelaza. Nadmiar wody odparowuje się $50^{\circ}C$ przy ciągłym mieszaniu. Po odparowaniu katalizator suszy się w $130^{\circ}C$ w ciągu trzech godzin i przepraża w strumieniu powietrza, stopniowo podwyższając temperaturę do $500^{\circ}C$. Prażenie kontynuuje się w $500^{\circ}C$ w ciągu 2 godzin. Wyniki badań przytoczono w tabeli 3.

Przykład X. Katalizator 22 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6

ołowiu — 0,4

kobaltu — 0,9

nośnika — reszta

Sposób sporządzania katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IX, lecz do roztworu nasycającego zamiast soli żelaza wprowadza się 0,02 g kobaltu w postaci sześciowodzianu azotanu kobaltu. Wyniki badań przytoczono w tabeli 3.

Przykład XI. Katalizator 23 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6

ołowiu — 0,4

niklu — 0,9

nośnika — reszta.

Sposób sporządzania katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IX, lecz zamiast soli żelaza wprowadza się do roztworu nasycającego 0,92 g niklu w postaci sześciowodzianu azotanu niklu. Wyniki badań przytoczono w tabeli 3.

Przykład XII. Katalizator 24 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
ołowiu — 0,4
chromu — 3
nośnika — reszta.

Sposób sporządzania katalizatora jest analogiczny do przytoczonego w przykładzie IX, lecz zamiast soli żelaza do roztworu nasycającego wprowadza się 3,1 g chromu w postaci trójtlenku chromu. Wyniki badań przytoczono w tabeli 3.

Przykład XIII. Katalizator 24 składa się w % wagowych z:

rutenu — 0,6
rodu — 0,2
nośnika — reszta.

Sposób sporządzania katalizatora: 100 g nośnika, opisanego w przykładzie III, nasycza się 120 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,6 g rutenu w postaci hydroksochlorku rutenu, 0,2 g sodu w postaci trójwodoru chloru i 7,2 g kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,19. Po dobowym pozostawieniu nadmiar roztworu zlewa się, a katalizator suszy i praży analogicznie jak w przykładzie I. Wyniki badań przytoczono w tabeli 3.

Przykład XIV. Katalizator 26 składa się w % wagowych z:

rutenu — 0,6
rodu — 0,2
ołowiu — 0,3
nośnika — reszta.

Katalizator sporządza się analogicznie, jak przytoczono w opisie przykładu XIII, lecz do roztworu nasycającego wprowadza się dodatkowo 0,3 g ołowiu w postaci octanu ołowiu. Wyniki badań znajdują się w tabeli 3.

W tabeli 3 zilustrowano jednoczesne działanie ołowiu i jednego z pierwiastków, wybranych z grupy: żelazo, kobalt, nikiel, chrom.

Przy konwersji toluenu w 80—90% selektywność odmetylowania pozostaje na wysokim poziomie, przewyższającym 97% molowych, co widać z przykładów XXI i XXIV.

Tabela 3

Nr katalizatora	Temperatura w °C	Konwersja toluenu w %	Wydajność benzenu w % mol.	Selektywność odmetylowania w % 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

Warunki badań:

ciśnienie atmosferyczne

szybkość objętościowa podawania toluenu — 1,8 h⁻¹

molowy stosunek — 6

czas badania — 3 godz.

Przykład XV. Katalizator 27 w % wagowych składa się z:

rodu — 0,6
miedzi — 0,3
potasu — 1
magnezu — 0,2
nośnika — reszta.

Sposób sporządzania katalizatora: 100 g nośnika, opisanego w przykładzie I, nasycza się 120 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,61 grodu w postaci trójwodoru chloru, 0,31 g miedzi w postaci chloru miedzi, 1,0 g potasu w postaci azotanu potasu, 0,22 g magnezu w postaci azotanu magnezu i 4,8 ml lodowatego kwasu octowego. Nadmiar wody odparowuje się strumieniem podgrzanego do 50°C powietrza. Katalizator suszy się w 50°C, 110°C i 130°C po 3 godziny przy każdej temperaturze i praży się w strumieniu powietrza w temperaturze 400° w ciągu 2 godzin. Wyniki badań przytoczono w tabeli 4.

Przykład XVI. Katalizator 28 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,6
miedzi — 0,3
ołowiu — 0,2
potasu — 1,0
magnezu — 0,2
nośnika — reszta.

Katalizator sporządza się analogicznie do opisu przytoczonego w przykładzie XV, lecz do roztworu nasycającego wprowadza się dodatkowo 0,2 g ołowiu w postaci octanu ołowiu. Wyniki badań przytoczono w tabeli 4.

W tabeli 4 wykazano, że stosowanie w składzie katalizatora kombinacji miedzi + ołów pozwala na osiągnięcie 100% selektywności procesu przy dostatecznie wysokim stopniu konwersji toluenu.

Zawartość wodoru w gazie przy pracy na takim katalizatorze jest więc niższa niż 20% albo wyższa, niż przy pracy na katalizatorze nie zawierającym ołowiu.

Przykład XVII. Katalizator 29 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,5
miedzi — 0,3
ołowiu — 0,14
nośnika — tlenku glinowego — reszta.

Jako surowiec do odalkilowywania stosuje się frakcję produktu katalizy z reformingu, wrzącą w przedziale 105—200°C. Skład surowca w % wag.: parafinowe węglowodory — 12,3, toluen — 20,2, aromatyczne C₈ — 33,6, aromatyczne C₉-C₁₀ — 33,9. Temperatura doświadczenia 500°C, ciśnienie 7 atm. Szybkość objętościowa podawania surowca węglowodorowego 1,3 h⁻¹, stosunek wagowy woda/surowiec 2. W tych warunkach wydajność ciekłego produktu wynosi 77% wag.

Skład ciekłego produktu w % wag.:

Węglowodory parafinowe — 1,2
benzen — 34,6
toluen — 33,8
ksyleny — 21,6
aromatyczne C₉-C₁₀ — 8,8

Skład produktów gazowych w % obj.: H₂ — 63,5, CO₂ — 21,0, CO — 1,7, CH₄ — 13,8.

Tabela 4

Nr katalizatora	Ciśnienie w atm.	Temperatura w °C	Konwersja toluenu w % ml.	Wydajność benzenu w % mol.	Selektywność odmetylowania w % mol.	Skład gazu w % obj.				
						H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂
27	7	470	69,6	64,1	92,2	46,2	26,0	6,7	26,2	0,9
	15	470	71,2	63,9	89,9	36,3	24,2	3,2	34,2	2,1
28	3	500	65,7	65,7	100	68,2	10,7	1,6	19,3	0,2
	7	500	67,5	67,5	100	65,5	10,5	1,3	22,5	0,3
	15	500	66,7	65,3	97,3	60,7	11,3	1,0	26,4	0,6

Warunki badań:

objętościowa szybkość podawania toluenu

— 1,3 h⁻¹

molowy stosunek woda : toluen — 6

ładunek katalizatora — 60 cm³

długość każdego doświadczenia — 100 godzin

Przykład XVIII. Katalizator 30 składa się w % wagowych z:

rodu — 0,7

cezu — 0,5

żelaza — 1,0

siarki — 0,02

selenu — 0,005

ołowiu — 0,05

tlenku glinowego — reszta.

Wymieniony katalizator otrzymuje się w następujący sposób: 400 g wodorotlenku glinowego o 25% zawartości tlenu glinowego miesza się kolejno z 40 ml roztworu chlorku ołowiowego, wziętego w ilości 0,05 g, licząc w stosunku do ołowiu, 10 ml roztworu kwasu siarkowego, wziętego w ilości 0,02 g, licząc w stosunku do siarki, z 10 ml roztworu selenowego kwasu, wziętego w ilości 0,005 g, w przeliczeniu na selen.

Po wymieszaniu mieszaninę wytlacza się, suszy 3 godziny w 100°C i praży w strumieniu powietrza w temperaturze 600°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się wytlaczony o średnicy 1,5–2 mm długości 3–4 mm. Otrzymany nośnik nasycy się 110 ml roztworu, zawierającego 0,7 grodu w postaci trójwodorotlenku chlorku żelaza, 1 g żelaza w postaci czterowodorotlenku chlorku żelaza, 0,5 g cezu w postaci azotanu cezu i 2% kwasu solnego. Mieszaninę miesza się i suszy w 50–60°C, następnie katalizator praży się w strumieniu powietrza, podwyższając temperaturę z szybkością 50°C na godzinę do 450°C i pozostawia się 1 godzinę w temperaturze tej. Katalizator redukuje się w strumieniu wodoru w temperaturze 500°C dwie godziny.

Badanie katalizatora prowadzi się podczas odmetylowania toluenu z parą wodną w temperaturze 480°C, pod ciśnieniem 506,5 kPa szybkości objętościowej podawania toluenu 1,3 h⁻¹, molowym stosunku woda : toluen 6. Czas trwania doświadczenia 24 godziny. Konwersacja toluenu 74,8%, wydajność benzenu 73,8% molowych. Selektowność odalkilowania 98,6% molowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator odalkilowywania alkilobenzenów i frakcji aromatyzowanych benzen na drodze konwersji z parą wodną, zawierający rod lub rod w mieszaninie z innym, szlachetnym metalem ósmej grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 0,1–2% wagowych na nośniku i jeden z pierwiastków, wybranych z grupy żelaza, kobaltu, niklu, chromu, miedzi i wanadu, w ilości 0,01–5% wagowych, **znamienny tym**, że zawiera także 0,003–0,1% wagowych selenu.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera także co najmniej jeden pierwiastek z metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych w ilości 0,01–5,0% wagowych.

3. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera następujące składniki w ilościach wyrażonych w procentach wagowych: 0,1–1,0%rodu, 0,005–0,1% selenu, 0,05–2,0% miedzi, 0,05–3,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.

4. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera następujące składniki w ilościach wyrażonych w procentach wagowych: 0,1–1,0%rodu, 0,005–0,1% selenu, 0,1–3,0% żelaza, 0,05–3,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.

5. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera następujące składniki w ilościach wyrażonych w procentach wagowych: 0,1–1,0%rodu, 0,005–0,1% selenu, 0,05–2,0% miedzi, 0,05–3,0% potasu, 0,05–0,3% magnezu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.

6. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera następujące składniki w ilościach wyrażonych w procentach wagowych: 0,1–1,0%rodu, 0,005–0,1% selenu, 0,1–3,0% żelaza, 0,05–3,0% potasu, 0,05–0,3% magnezu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.

7. Katalizator odalkilowywania alkilobenzenów i frakcji aromatyzowanych benzen na drodze konwersji z parą wodną, zawierający rod lub rod w mieszaninie z innym, szlachetnym metalem ósmej grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 0,1–2% wagowych na nośniku i jeden z pierwiastków, wybranych z grupy żelaza, kobaltu, niklu, chromu, miedzi i wanadu, w ilości 0,01–5% wagowych, **znamienny tym**, że zawiera także 0,01–3% wagowych ołowiu.

8. Katalizator według zastrz. 7, **znamienny tym**, że zawiera także co najmniej jeden pierwiastek z metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych w ilości 0,01—5,0% wagowych.

9. Katalizator według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że zawiera następujące składniki w ilościach wyrażanych w procentach wagowych: 0,1—1,0% rodu, 0,01—1,0% ołowiu, 0,1—3,0% żelaza,

0,01—1,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.

10. Katalizator według zastrz. 7 albo 8, **znamienny tym**, że zawiera następujące składniki w ilościach wyrażonych w procentach wagowych: 0,1—1,0% rodu, 0,01—1,0% ołowiu, 0,05—2,0% miedzi, 0,01—1,0% potasu i tlenek glinowy w pozostałej ilości.