



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 03 79
(21) (PV 1670-79)
(89) 142 270, DD
(32)(31)(33) Právo přednosti od 21 03 78
(WP B 01 J/204 298) DD

(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 29 IV 84

(11) **217 426**
B1

(51) Int. Cl. B 01 J 23/96
B 01 J 23/64
C 07 C 15/02
C 10 G 35/085

(75)
Autor vynálezu

ANDERS KLAUS dr.,
VIEWEG HANS-GÜNTHER dr.,
NOWAK SIEGFRIED prof.dr.,
NEUBAUER HANS DIETER,
BECKER KARL dr.,
KÖGLER WOLFGANG,
FRANKE HERMAN dr.,
THOMAS WILHELM,

LIPSKO,
BERLÍN,
MERSEBURG,
BAD KÖSEN,
HALLE-NEUSTADT,

GRAMM REINHARD ing.,
KLEMPIN JÜRGEN,
LIMMER HEINZ, SCHWEDT (DD)

(54) Způsob aktivace, reaktivace a selektivizace katalyzátorů pro aromatizaci

Vynález se týká způsobu aktivace, reaktivace a selektivizace katalyzátorů pro aromatizaci, které mohou být použity zejména pro přeměnu uhlovodíků v rozsahu teplot varu benzinů na aromatické uhlovodíky.

Podle vynálezu je toto umožněno nad katalyzátory složenými z gama-kysličníku hlinitého a zejména eta-kysličníku hlinitého jako nosiče, s katalyticky účinnými látkami sestávajícími z jednoho nebo několika prvků a/nebo jejich sloučenin VIII podskupiny periodické tabulky prvků, kysličníku kovu VI podskupiny periodické tabulky prvků, kysličníku alkalického kovu nebo kovů alkalických zemin a popřípadě chloru za použití vícestupňového zpracování: vyžínání úsad obsahujících uhlík, je-li to nutné, oxychloraci plynem obsahujícím kyslík a současně halogen nebo sloučeninu halogenu, zejména 1,2-dichlorethan, okysličení plynem obsahujícím kyslík, promytí inertním plynem a na závěr redukci v proudě vodíku.

Название изобретения

Метод активирования, реактивирования и селективирования катализаторов для ароматизации

Область использования изобретения

Изобретение относится к методу активирования, реактивирования и селективирования катализаторов для ароматизации, которые могут быть использованы, в частности, для превращения углеводородов диапазона кипения бензинов в ароматические углеводороды.

Характеристика известных технических решений

Известно, что приготовленные на основе окиси алюминия или силиката алюминия катализаторы на носителе, содержащие платину или палладий, могут быть активированы или же реактивированы для использования в промышленных процессах риформинга, изомеризации или гидрокрекинга.

Для этой цели катализаторы из благородных металлов на носителе обрабатывают либо воздушно-хлорной смесью (описание изобретения к патенту DD-PS 80 I33), смесью хлора, чистого водорода и воздуха (описание изобретения к патенту DD-PS I20 589) при повышенных температурах, либо, при цикле в общей фазе, с помощью соединений, содержащих хлор и/или элементарный хлор в среде, содержащей водород (описание изобретения к патенту DD-PS I2I 7I6). Так, например, катализатор из платины и рения на окиси алюминия, содержащий хлор, при добавлении хлорорганических соединений к используемым углеводородам во время процесса риформинга увеличивает активность, одновременно с этим однако наступает действие, уменьшающее селективность.

Кроме того, для активирования, селективирования и очистки катализаторов подобного рода предлагается экстракция с вод-

ным раствором аммиака. Другие методы дают описание обработки катализаторов с помощью пропитки разбавленными кислотами или солями аммониевого основания и последующим нагреванием до более высоких температур (описание изобретения к патенту DD PS 120 343).

В основе всех известных методов - в частности, работающих на использовании хлора или же хлористого водорода, лежит принцип вызывать высокодисперсное распределение благородного металла, конкретно - платины на материале носителя. При повторном использовании активированных или регенерированных подобным способом каталитических систем на основе платины и окиси алюминия для процессов риформинга, изомеризации или гидрокрекинга, как правило, намеченная цель также была достигнута. Применение подобного рода катализаторов для процессов ароматизации углеводородов диапазона кипения бензинов давало неудовлетворительные результаты.

При применении известных методов, включая обработку газами, содержащими кислород, с целью выжигания углеродосодержащих отложений - процесс, который называется регенерацией, причем активность дезактивированного исключительно с помощью коксования катализатора в значительной степени снова восстанавливается (см. в т.ч. Выкладное описание изобретения к акцептованной заявке DE-AS 005 219) - для катализаторов для ароматизации, которые обнаруживают потерю активности и селективности после продолжительного технического использования, оказалось, что требуемый эффект с точки зрения реактивирования и увеличения селективности отсутствует.

Относительно высокие температуры обработки способствуют, во-первых, повреждению катализатора, которое ведет к потере активности, и, кроме того, в результате высокого содержания хлоридов и вследствие химического превращения отдельных составных частей катализатора вызывается уменьшение селективности. Получается также лишь частично редиспергирование платины.

В Описании изобретения к патенту Великобритании

I 364 616 дается описание метода реактивирования катализаторов для ароматизации, находящихся в металлическом состоянии, и которые содержат, по крайней мере, один металл UI, UII и UIII подгруппы Периодической системы элементов - например, платину/иридий с хлором на окиси алюминия. В соответствии с ним катализаторы прежде всего регенерируют в среде, содержащей кислород, с целью выжигания выделившегося углерода, вслед за этим при повышенных температурах их подвергают оксихлорированию с помощью газа, содержащего молекулярный кислород, и одновременно по крайней мере с одним соединением галогена, предпочтительно в присутствии галогидного алкила - в частности, в присутствии четыреххлористого углерода - чистого или в смеси с галогеноводородом, и затем их еще раз обрабатывают кислородом с последующим восстановлением в присутствии потока водорода (см. также Описание изобретения к патенту DE-PS 2 255 497). Такой способ предлагается также для металлических катализаторов для ароматизации, состоящих из платины по крайней мере с одним металлом групп иридия, родия, палладия и меди, серебра, золота в соответствии с Описанием изобретения к патенту Великобритании GB-PS I 432 096.

При проведении реактивирования подобного рода катализаторов для ароматизации с помощью четыреххлористого углерода в качестве галогенирующего средства следует обязательно соблюдать режим реакции, и особенно - узкий диапазон температур, чтобы избежать дезактивирования катализатора в результате образования и распада карбонилхлоридов платины.

См: P.Birke, S.Engels Z. Chem. 18 (1), 1977, S. 37-38

С другой стороны, температурная нагрузка выше 520 °C является в том отношении явным недостатком, что при этом, как правило, наступает повреждение катализатора в результате изменения структуры, как, например, рекристаллизация действующих компонентов.

Цель изобретения

Целью изобретения является создание простого и с технической точки зрения приемлемого метода, по которому, при условии увеличения селективности, станет возможным активирование или реактивирование в целях проведения ароматизации углеводородов или смесей углеводородов многокомпонентных катализаторов нового типа, либо обладающих лишь небольшой начальной активностью и/или селективностью, либо обнаруживающих значительное снижение активности и/или селективности, обусловленное техническим использованием.

Изложение сущности изобретения

Цель достигается посредством метода активирования, реактивирования и селективирования катализаторов нового типа для ароматизации, пригодных, прежде всего, для проведения превращения углеводородов диапазона кипения бензинов в ароматические углеводороды, с помощью следующих одна за другой многоступенчатых обработок таким образом, что сначала, в случае необходимости, в присутствии газа, содержащего молекулярный кислород, сжигают имеющиеся отложения углерода, затем оксихлорируют посредством газа, содержащего молекулярный кислород, и одновременно - посредством галогена или по крайней мере соединения галогена, как, например, соединения галогена и водорода и галоидного алкила, вслед за этим окисляют с помощью кислородосодержащего газа, промывают инертным газом и в заключение восстанавливают потоком водорода. В соответствии с изобретением после такой процедуры катализаторы, в состав которых входят гамма-окись алюминия или, предпочтительно, эта-окись алюминия в качестве материала-носителя, с каталитическими действующими веществами, состоящими из одного или нескольких металлов и/или их соединений VIII подгруппы Периодической системы элементов с содержанием между 0,01 и 1,0 вес. % каждого элемента, 0,01 до 30 вес.% окиси металла VI подгруппы Периодической

системы элементов, в пересчете как окись металла (VI), 0,01 до 5,0 вес. % окислов щелочных или щелочноземельных металлов и, если необходимо, 0,1 до 2,0 вес.% хлора, активируются, реактивируются и селективируются. Дополнительно катализатор может содержать по 0,01 до 1,0 вес.% элементов VII подгруппы и/или IV главной группы Периодической системы элементов. Особенно подходящим представителем на стадии оксихлорирования является галоидный алкид 1,2-дихлорэтан.

Входящий в состав катализатора материал-носитель гамма-окись алюминия или, предпочтительно, эта-окись алюминия может при необходимости содержать небольшие количества дву-окиси кремния.

Проведение многоступенчатого процесса активирования, реактивирования и селективирования происходит, предпочтительно, таким образом, что определенные в соответствии с изобретением катализаторы для ароматизации сначала нагревают не менее 1 часа в потоке воздуха до температур выше 300 °C, предпочтительно, в диапазоне между 400° и 550 °C с целью удаления, если необходимо, имеющихся отложений, содержащих углерод, и вслед за этим при этих условиях подвергают обработке в течение периода, от 10 минут до нескольких часов - в зависимости от количества катализатора, при температуре выше 200 °C, предпочтительно, выше 400 °C с помощью потока инертного газа, насыщенного при комнатной температуре галоидными производными углеводородов, например, 1,2-дихлорэтаном, содержащего кислород, выгодно в комбинации с хлором или же со смесью хлор/хлористый водород. Количество хлора, отнесенное на количество катализатора, составляет 0,1 - 5,0 весовых %. Затем катализатор продолжает обрабатывать при повышенных температурах в течение по крайней мере 30 минут с помощью потока инертного газа, содержащего кислород, в отсутствие галогенов, охлаждают до температур ниже 350 °C в потоке воздуха, содержащего кислород, и промывают его чистым инертным газом. После этого производится восстановительная обработка

при помощи потока водорода при повышенных температурах, например, от 500 ° до 550 °С. После такого цикла обработки катализатор пригоден для превращения углеводородов диапазона кипения бензинов в такие ароматические углеводороды, как бензол.

Благодаря удачному составу реактивируемых или активируемых в соответствии с изобретением катализаторов имеется очень стабильная по отношению к температурам система, что следует отнести, прежде всего, за счет присутствия соединений элементов VI подгруппы Периодической системы элементов, в первую очередь окиси хрома, и окислов щелочных и щелочноземельных металлов. Катализаторы допускают температурные нагрузки до 650 °С без ухудшения свойств активности и селективности, вследствие чего становится возможным значительно ускоренное проведение фазы восстановления.

Поразительным является тот факт, что предлагаемый метод может быть эффективно использован не только при реактивировании "усталых" катализаторов, применяемых для ароматизации и имеющих определенный состав, но в равной степени он может также успешно способствовать активированию и селективированию вновь приготовленных катализаторов такого типа. Так, например, исходная проба катализатора, активированная в соответствии с условиями приведенного метода, показывает по сравнению с необработанной исходной пробой более высокий - почти на 20 % - выход бензола при превращении н-гексана.

Даже при использовании дважды реактивированного катализатора после 17 циклов "реакция-регенерация" из исходного н-гексана получают выше > 60 весовых % бензола; в противоположность этому исходная проба катализатора при аналогичных условиях дает только лишь около 60 весовых % бензола.

Метод активирования, реактивирования и селективирования вновь приготовленных или "усталых" вследствие технического использования катализаторов определенного состава, используемых

для ароматизации, обнаруживает, в частности, следующие выгодные свойства:

- быстрая осуществимость при небольших затратах
- высокая достигаемая эффективность, относящаяся к увеличению активности и селективности при образовании бензола из бензиновых фракций различного состава, используемых в качестве исходного продукта
- неоднократная успешная применимость принципа действия
- долговременное действие в течение нескольких циклов "реакция - регенерация"
- успешная применимость на катализаторах, используемых для ароматизации и содержащих активные компоненты различного типа и в различных количествах.

Примеры исполнения

Пример I:

Нижеследующие исследования проводятся на катализаторе, имеющем следующий состав (все данные в весовых %):

86	эта Al_2O_3
10	Cr_2O_3
3	K_2O
0,5	Pt
0,5	Pd

Однако перед тем, как подвергнуть углеводороды процессу превращения, катализатор нагревают в течение 2 часов до 550°C в условиях проходящего потока воздуха и оставляют еще в течение 3 часов в потоке воздуха при этой температуре. Затем производится охлаждение до температур ниже 100°C , реакцион-

ная система промывается чистым азотом до отсутствия кислорода и нагревается в потоке водорода в продолжении 2-3 часов до 550 °С и остается еще на 3 часа в потоке водорода при этой температуре.

Подвергнутые процессу превращения над катализатором исходные продукты имели следующий состав (все данные в весовых %):

Название исходного продукта	н-гексан	Бензин. фракция I	Бензин. фракция 2	Бензин. фракция 3	Бензин. фракция 4
изо-пентаны	-	0,5	0,9	0,3	-
н-пентан	-	2,5	4,6	0,7	-
2,3-диметилбутан	-	0,1	0,2	-	1,0
2-метилпентан	0,2	10,9	19,8	13,9	10,0
3-метилпентан	0,4	10,0	16,6	22,6	8,5
н-гексан	98,9	65,4	36,6	56,5	22,9
2,3-диметилпентан	-	0,3	0,4	0,4	2,5
метилциклопентан	0,1	5,1	10,4	4,9	9,1
2-метилгексан	-	-	-	0,3	4,7
Циклогексан + 3-метилгексан	0,4	3,2	6,5	0,4	11,9
Бензол	-	2,0	4,0	-	1,4
Толуол	-	-	-	-	1,9
н-гептан	-	-	-	-	11,1
прочие углеводороды	-	-	-	-	15,0

Превращение углеводородов с целью образования ароматических углеводородов над катализатором заданного состава производится при следующих условиях испытаний:

Количество катализатора: 44,8
 Температура реакции: 550 °C ± 2 °C
 Нагрузка: 0,5 час.
 (г исходного продукта / г катализатора × час.)
 Подвод водорода: 100 л H₂ / л исходного продукта × час.

Нормальное давление

Ниже приведен баланс состава полученных продуктов (все данные в весовых % и отнесены на исходный продукт):

Название исходного продукта	н-гексан	Бензиновая фракция I	Бензиновая фракция 2
Выход продуктов реакции			
Жидкий продукт	85,0	85,1	89,4
Реакционный газ	13,4	13,2	8,9
Углерод	1,6	1,7	1,7
Бензол	60,6	35,1	18,1
Содержание бензола в жидком продукте	71,3	41,2	20,2
Образование водорода	8,4	5,2	2,8

Под реакционным газом собраны образовавшиеся углеводороды C_I - C₄, а также получившийся в процессе реакции водород.

Пример 2:

Партия катализатора в соответствии с примером I после продолжительности работы, равной 17 циклам реакция - регенерирование, с уровнем активности, равной 50% от начального значения, реактивируется способом, описываемым ниже:

После выжигания отложений, содержащих углерод, посредством окисляющих газов, катализатор нагревают в потоке воздуха

со скоростью 20 л/час сначала пропускают через заполненный 1,2-дихлорэтаном сборник, в котором поддерживается температура 25 °С, а затем через слой катализатора. Во время пропускания потока воздуха через 1,2-дихлорэтан происходит удовлетворительное его насыщение реактивирующим агентом. Обработка катализатора с помощью насыщенного при комнатной температуре 1,2-дихлорэтаном потока воздуха производится в течение 20 минут. За время реактивирования температура в слое катализатора увеличивается за этот период до 600 °С. При заданных условиях при реактивации исходного количества катализатора, равного 44,8 г, уменьшение количества 1,2-дихлорэтана в сборнике составляет примерно 2 мл.

После окончания подачи в катализатор смеси, состоящей из воздуха и 1,2-дихлорэтана, слой катализатора в течение последующих 2 часов промывают воздухом. Затем катализатор охлаждают в потоке воздуха до температур ниже 100 °С, система промывается чистым азотом до отсутствия кислорода, после этого в потоке водорода вновь нагревается до 550 °С и при этой температуре остается в течение 2 часов.

В нижеследующей таблице приведены составы полученных продуктов, обозначенные буквой "В". Для непосредственного сравнения в этой же таблице приведены значения в соответствии с примером I, которые достигнуты на основе неактивированного катализатора (обозначены буквой "А").

Название исходного продукта	н-гексан		Бензин. фракция I		Бензин. фракция 2		Бензин. фракция 3	
Состояние катализатора	А	В	А	В	А	В	А	В
Выход продуктов реакции								
Жидкий продукт	85,4	88,3	85,1	89,8	89,4	79,9	-	80,1
Реакцион. газ	13,4	10,7	13,2	9,1	8,9	19,0	-	18,9
Углерод	1,6	1,0	1,7	1,1	1,7	1,1	-	1,0
Бензол	60,6	71,6	35,1	55,8	18,1	46,6	-	46,9

Продолжение таблицы

Название исходного продукта	н-гексан	Бензин. фракция I	Бензин. фракция 2	Бензин. фракция 3				
Содержание бензола в жидком продукте	71,3	81,1	41,2	62,2	20,2	58,4	-	58,5
Образование во- дорода	7,6	8,4	5,2	6,8	2,8	4,7	-	4,9

Все данные в весовых %, отнесены на исходный продукт.

Пример 3:

Над катализатором, имеющим состав и предварительно обрабо-
танным в соответствии с примером I, после реактивирования
в соответствии с примером 2 подвергнуты реакции следующие
исходные продукты в соответствии с примером 2 (все данные
приведены в весовых %):

Название исход- ного продукта	н-гептан	н-октан
н-гексан	0,15	-
изо-гептаны	0,40	-
н-гептан	97,70	0,30
изо-октаны	-	8,90
н-октан	-	90,50
нонан	-	0,30
метилциклогексан	1,75	-
толуол	-	-

Достигаются следующие составы продуктов (все данные в
весовых % и отнесены на исходный продукт):

Название исходного продукта	н-гептан	н-октан
Выход продуктов реакции		
Жидкий продукт	80,9	80,7
Реакционный газ	18,6	18,3
Углерод	0,5	1,0
Бензол	18,0	10,1
Толуол	45,2	15,5
Этилбензол	-	16,1
m /p-ксилол	-	1,5
o-ксилол	-	21,7
стирол	-	2,0
Всего ароматических углеводородов	63,2	56,9

Пример 4:

Определяется отношение между активностью и временем для катализатора, имеющего состав в соответствии с примером 1. Реактивирование проводится в соответствии с примером 2. Определение активности проводится на основании определения образующегося бензола в результате дегидроциклизации н-гексана при условиях опыта в соответствии с примером 1.

Число циклов реакции - регенери- рования	2.	10.	17.	25.
Образующийся бензол в весовых %, от- несенных на исходный продукт				
Исходная проба катализатора	60,5	42,1	30,4	-
Катализатор после 1-го реактивирования	71,6	58,2	-	55,0
Катализатор после 2-го реактивирования	65,5	-	61,5	-

Пример 5:

100 г катализатора, имеющего состав и предварительно обработанного в соответствии с примером I, загружают в реактор под давлением из стали вместе с бензиновой фракцией, имеющей следующий состав:

2-метилпентан	14,3 вес. %
3-метилпентан	22,7 "
н-гексан	54,9 "
метилциклопентан	5,0 "
циклогексан	0,4 "
прочие углеводороды	2,7 "

при следующих условиях:

Температура реакции: 550 °C
Нагрузка: 0,5 час⁻¹

(г исходного продукта/
г катализатора x час.)

Подвод водорода: 1000 л H₂/л исходного продукта x час.
Давление: 3 ат.

Образуется 27,6 вес. % бензола, отнесенного на исходную бензиновую фракцию.

После 12 циклов реакция-регенерирование катализатор подвергают реактивированию. Для этого партию катализатора после выжигания отложений, содержащих углерод, нагревают в потоке воздуха до 525 °C. Затем поток воздуха со скоростью 40 л/час пропускают сначала через заполненный 1,2-дихлорэтаном сборник, в котором поддерживается температура 25 °C, и затем через слой катализатора. Обработка катализатора с помощью насыщенного при комнатной температуре 1,2-дихлорэтана производится в течение 40 минут. Расход 1,2-дихлорэтана составляет 6 мл.

После окончания обработки катализатора смесью воздуха и 1,2-дихлорэтана слой катализатора в течение 2 следующих часов промывают воздухом и затем в той же среде охлаждают до температур ниже 100 °C, в заключение систему промывают до отсутствия

кислорода чистым азотом и затем нагревают до 550 °С в потоке водорода.

После обычной восстановительной обработки катализатора производится дозировка бензиновой фракции заданного состава и при указанных условиях проведения опыта.

Образуется 46,2 вес. % бензола против 27,6 вес. % бензола над исходным катализатором, отнесенных на исходную бензиновую фракцию.

Пример 6:

Катализатор, имеющий следующий состав:

85,2 вес. %	эта- Al_2O_3
10,0 "	Cr_2O_3
3,0 "	K_2O
0,5 "	Pt
0,5 "	Pd
0,8 "	хлора на эта- Al_2O_3

подвергают предварительной обработке в соответствии с примером I. Затем над подготовленным таким образом и неподвижно расположенным в лабораторном реакторе катализатором проводят реакцию превращения углеводородов и смесей углеводородов, имеющих состав в соответствии с примером I и при условиях проведения опыта согласно примеру I.

Условия опыта, обозначенные буквой "А", представлены в нижеследующей таблице.

После 7 циклов реакции-регенерирования партию катализатора реактивируют в соответствии с примером 2 и затем проводят заданным способом реакцию с углеводородами и смесями углеводородов.

Результаты опыта, обозначенные буквой "В", включены в нижеследующую таблицу.

Название исходного продукта	н-гексан		Бензин. фракция I		Бензин. фракция 2		Бензин. фракция 3	
Состояние катализатора	A	B	A	B	A	B	A	B
Выход продуктов реакции								
Жидкий продукт	88,6	87,5	88,5	85,7	89,3	87,1	89,1	87,9
Реакционный газ	10,6	11,6	10,5	12,95	9,2	11,5	9,8	10,9
Углерод	0,8	0,9	1,0	1,35	1,5	1,4	1,1	1,2
Бензол	61,4	61,8	43,9	54,9	33,4	44,5	33,7	42,7
Содержание бензола в жидком продукте	69,3	70,7	49,6	64,1	37,4	51,5	37,8	48,5
Образование воды	6,6	6,7	5,2	6,2	4,2	5,2	4,7	5,4

Все данные приведены в весовых %, и, если не указано особо, отнесены на исходный продукт.

Пример 7:

Катализатор, содержащий:

92,5 вес.% эта- Al_2O_3

5,0 " Cr_2O_3

1,5 " K_2O

0,5 " Pt

0,5 " Pd

подвергают предварительной обработке в соответствии с примером I в лабораторном реакторе с неподвижным катализатором. Затем над подготовленным таким образом катализатором проводят реакцию превращения углеводородов и смесей углеводородов, имеющих состав в соответствии с примером I и при условиях проведения опыта согласно примеру I.

Результаты опыта, обозначенные буквой "А", включены в нижеследующую таблицу.

После II циклов реакции-регенерирования партию катализатора реактивируют в соответствии с примером 2. Затем заданным способом проводят реакцию с углеводородами и смесями углеводородов.

Результаты опыта, обозначенные буквой "В", включены в нижеследующую таблицу.

Название исходного продукта	н-гексан		Бензин. фракция I		Бензин. фракция 2		Бензин. фракция 3	
Состояние катализатора	А	В	А	В	А	В	А	В
Выход продуктов реакции								
Жидкий продукт	83,9	78,1	85,1	75,2	85,1	75,3	85,6	80,1
Реакционный газ	14,6	19,8	12,0	21,8	12,9	22,0	11,6	17,0
Углерод	1,5	2,1	2,9	3,0	2,0	2,7	2,8	2,9
Бензол	64,5	68,2	32,7	52,4	34,6	53,1	22,3	35,0
Толуол							18,6	21,8
Бензол в жидком продукте	76,9	87,3	38,4	69,7	40,7	70,5	26,1	43,7
Толуол в жидком продукте	-	-	-	-	-	-	21,7	27,2
Образование водорода	7,5	7,2	4,6	5,6	4,8	5,5	4,5	5,4

Все данные приведены в весовых % и, если не указано особо, отнесены на исходный продукт.

Пример 8:

После 18 циклов реакции-регенерирования, что соответствует термической нагрузке, равной 90 часам, катализатор, содержащий:

97,15 вес.% эта- Al_2O_3
 1,8 " Cr_2O_3

0,05 вес. %	CaO
0,5 "	Pt
0,5 "	Pd

подвергают реактивированию, проводимому следующим образом:

В воздушном потоке при температуре от 500° до 510 °С с поверхности катализатора производится выжигание отложений, содержащих углерод. После окончания такой регенерации в поток воздуха добавляется порция газообразного хлора для проведения реактивирования. При количестве катализатора, равном 100 г, загружается 100 мл хлора. Подача хлора производится в течение периода, равного 30 минутам. После окончания подачи хлора катализатор оставляют стоять еще на один час в потоке воздуха при 510 °С, охлаждают в той же среде до 100 °С, промывают чистым азотом до отсутствия кислорода и нагревают в потоке водорода до 540 °С.

В заключение бензиновая фракция 4, состав которой описан в примере I, при следующих условиях опыта подвергается реакции превращения:

Температура реакции:	540 °С
Нагрузка: (г исходного продукта/ г катализатора x час.)	0,5 час. - I
Подача водорода:	1000 л H ₂ /л исходного продукта x час.
Нормальное давление	

Достигается следующий выход продуктов реакции (все данные приведены в весовых % и отнесены к исходному продукту):

Жидкий продукт:	95,1
Реакционный газ:	12,5
Углерод:	2,4
Бензол:	28,7
Толуол:	16,1

Пример 9

После 20 циклов реакции - регенерирования, что соответствует термической нагрузке, равной 100 часам, катализатор, содержащий:

97,15 вес. %	эта- Al_2O_3
1,5 "	MoO_3
0,05 "	CaO
0,25 "	Pt
0,25 "	Pd

подвергают реактивированию, проводимому в соответствии с примером 8.

В заключение бензиновую фракцию, состав которой дан в примере I, подвергают реакции при следующих условиях опыта:

Температура реакции: $530^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

Нагрузка: 0,5 час.⁻¹

(г исходного продукта/
г катализатора x час.)

Подача водорода: $1000 \text{ л } \text{H}_2/\text{л}$ исходного продукта
x час.

Нормальное давление

Получают следующие выходы ароматических углеводородов (все данные приведены в весовых % и отнесены к исходному продукту):

всего ароматических углеводородов: 42,9
в том числе: бензол 25,8
толуол 15,1

Пример 10:

Катализатор, содержащий

98,2 вес. %	гамма- Al_2O_3
0,9 "	Cr_2O_3
0,5 "	Pt
0,4 "	Re

через 500 часов нагружают при следующих условиях опыта:

Температура реакции: $520^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Нагрузка: 1,7 час.⁻¹

(г исходного продукта / г катализатора x час.)

Подача водорода: 1000 л H_2 / л исходного продукта x час.

Давление: 10 атм.

бензиновой фракцией 4, состав которой дан в примере I.

Подвод углеводорода и дозировку водорода прекращают, систему промывают азотом и охлаждают до 300°C , затем добавляют кислород в газовую смесь и постепенно нагревают до 510°C . При этом количество кислорода непрерывно повышают до содержания O_2 в воздухе, а катализатор — после окончания выжигания углеорода — оставляют еще в течение одного часа при этих условиях. В заключение в поток воздуха при температуре от 500° до 510°C в продолжение периода, равного 30 минутам, на количество катализатора 100 г непрерывно добавляют 100 мл газообразного хлора. После окончания дозировки хлора катализатор оставляют в течение одного часа в потоке воздуха, в этой же среде охлаждают до 100°C , промывают азотом до отсутствия кислорода и затем нагревают до 520°C в потоке водорода. Спустя еще один час бензиновую фракцию 4, состав которой дан в примере I, подвергают реакции превращения при условиях опыта, которые приведены в этом примере.

Получают выход ароматических углеводородов в размере 40,1 вес. % содержащих 23,5 вес. % бензола и 14 вес. % толуола.

Формула изобретения

- I. Метод активирования, реактивирования и селективирования катализаторов нового типа для ароматизации, пригодных прежде всего, для проведения реакции превращения углеводородов диапазона кипения бензинов в ароматические углеводороды, с помощью следующих одна за другой многоступенчатых обработок таким образом, что сначала, в случае необходимости, в присутствии газа, содержащего молекулярный кислород, элигируют имеющиеся отложения, содержащие углерод, затем посредством газа, содержащего молекулярный кислород, и одновременно — посредством галогена или по крайней мере соединения галогена, как, например, соединения галогена с водородом и галоидного алкила проводят оксихлорирование, вслед за этим окисляют с помощью газа, который содержит кислород, промывают инертным газом и в заключение восстанавливают при помощи потока водорода, отличающийся тем, что активируются, реактивируются и селективируются катализаторы, в состав которых входит гамма-окись алюминия или, предпочтительно, эта-окись алюминия в качестве материала носителя, с каталитическим действующим веществом, состоящим из одного или нескольких металлов и/или их соединений VIII подгруппы Периодической системы элементов с содержанием между 0,01 и 1,0 вес. % каждого элемента. 0,01-30 весовых % окиси металла VI подгруппы Периодической системы элементов, пересчитанного как окись металла (VI), от 0,01 до 5,0 весовых % окиси щелочного или щелочноземельного элемента и, если необходимо, от 0,01 до 2,0 весовых % хлора.
2. Метод в соответствии с пунктом I, отличающийся тем, что катализатор содержит по 0,01 - 1,0 весовых % элементов VII подгруппы и/или IV главной группы Периодической системы элементов.
3. Метод в соответствии с пунктами I и 2, отличающийся тем, что на стадии оксихлорирования в качестве галоидного алкила используется 1,2-дихлорэтан.

Аннотация

Метод активирования, реактивирования и селективирования катализаторов для ароматизации

Изобретение относится к методу активирования, реактивирования и селективирования катализаторов для ароматизации, которые могут быть использованы, в частности, для превращения углеводородов диапазона кипения бензинов в ароматические углеводороды. Целью изобретения является эффективное активирование или реактивирование простым и с технической точки зрения приемлемым способом многокомпонентных оригинальных катализаторов, пригодных для использования в реакциях по ароматизации и либо обладающих лишь небольшой начальной активностью и/или селективностью, либо обнаруживающих снижение активности и/или селективности, обусловленное техническим использованием.

В соответствии с изобретением это оказывается возможным над катализаторами, в состав которых входит гамма-окись алюминия или, предпочтительно, эта-окись алюминия в качестве материала носителя, с каталитическим действующим веществом из одного или нескольких металлов и/или их соединений VIII подгруппы Периодической системы элементов, окиси металла VI подгруппы Периодической системы элементов, окиси щелочного или щелочно-земельного металла и, если необходимо, хлора с использованием многоступенчатой обработки в следующей последовательности: выжигание, если есть необходимость, имеющихся отложений углевода, оксихлорирование посредством газа, содержащего кислород, и одновременно – посредством галогена или по крайней мере соединения галогена – предпочтительно 1,2-дихлорэтана, окисление с помощью газа, содержащего кислород, промывка инертным газом и в заключение – восстановление в потоке водорода.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob aktivace, reaktivace a selektivizace katalyzátorů pro aromatizaci, vhodných především pro přeměnu uhlovodíků v rozmezí teplot varu benzinů na aromatické uhlovodíky po sobě jdoucím víceetapovým zpracováním, při němž se nejprve popřípadě vyžijí úsady obsahující uhlík v proudě plynu obsahujícím molekulární kyslík, pak se plynem obsahujícím molekulární kyslík a současně halogen nebo alespoň sloučeninu halogenu, jako například sloučeniny halogenu s vodíkem a alkylhalogenid, provádí oxychlorace, pak následuje okysličení plynem obsahujícím kyslík, promývá se dále inertním plynem a na závěr se redukuje proudem vodíku, vyznačující se tím, že se zpracovávají katalyzátory obsahující gama-kysličník hlinitý nebo výhodně eta-kysličník hlinitý jako nosič s kataliticky účinnými látkami složenými z alespoň jednoho kovu VIII podskupiny periodické tabulky prvků a/nebo jejich sloučenin s obsahem 0,01 až 1,0 % hmotností každého prvku, 0,01 až 30 % hmotnostních kysličníku kovu VI podskupiny periodické tabulky prvků v přepočtu na kysličník šestmocného kovu, od 0,01 do 5,0 % hmotnostních kysličníku alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a popřípadě 0,01 až 2,0 % hmotnostních chloru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije katalyzátor obsahující 0,01 až 1,0 % hmotnostních prvků VII. podskupiny a/nebo IV. hlavní skupiny periodické tabulky prvků.
3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se ve fázi oxychlorace jako alkylhalogenidu použije 1,2-dichlorethan.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.