



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 873

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 06 80
(21) PV 4124 - 80

15 06 79 (2770904)

Svaz sovětských socialistických
republik

(40) Zveřejněno 30 10 81
(45) Vydáno 15 07 84

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/96
B 01 J 23/46

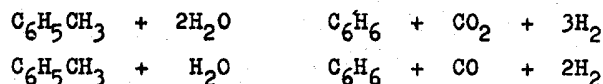
(75) RABINOVICH GEORGIJ LAZAREVICH,
Autor vynálezu LUKINA ZOJA PETROVNA,
VOLKOVA KIRA LVOVNA, LENINGRAD,
MOŽAJKO VIKTOR NIKOLAJEVICH, OTRADNOJE (SSSR)

(54) Způsob regenerace s obsahem rhodia

Vynález se týká petrochemické technologie. Způsob regenerace katalyzátorů s obsahem rhodia opotřebovaných a sírou zamořených při dealkylaci alkylbenzenů nebo jejich technické směsi s vodní párou, popřípadě vodíkem, vypálením uhelnatých usazenin plynem obsahujícím kyslík a chlоровáním chlórem, popřípadě chlоровanou organickou sloučeninou v proudu vodíku, inertního plynu nebo směsi inertního plynu s kyslíkem a vlhkostí, navíc se na katalysátor při teplotě 20 až 650 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa působí 0,5 až 48 hodin amoniakem, který se použije v kapalně fázi jako vodný roztok nebo v plynné fázi amoniakem připraveným k použití, popřípadě amoniakem, který vzniká ze sloučeniny obsahující dusík, která se za podmínek působení může rozložit za vzniku amoniaku, přičemž působení v plynné fázi se provádí v přítomnosti alespoň jedné z komponent skupiny: voda, vodík, směs dusíku s kyslíkem.

Vynález se týká způsobu regenerace katalyzátorů s obsahem rhodia. Zejména se vynález týká způsobu zpětného získávání katalyzátorů s obsahem rhodia z dealkylace alkylbenzenů.

Je znám způsob dealkylace alkylbenzenů reakcí s vodní párou, který je zaměřen na výrobu aromatických uhlovodíků s nižší molekulovou hmotností alkylaromatických uhlovodíků obsažených ve výchozí surovině. Dealkylace na příkladu toluenu probíhá následovně:



Způsob se provádí při teplotě 400 až 600 °C za tlaku až 3 MPa, přičemž se jako surovina používají individuální alkylaromatické uhlovodíky nebo jejich směsi s uhlovodíky jiných tříd. Dealkylace alkylaromatických uhlovodíků vodní párou se provádí na katalyzátorech, které obsahují vzácné kovy VIII. skupiny, zejména rhodium, naneseném na kysličníku hlinitém (SU autorské osvědčení 229477).

Ke zvýšení aktivity, selektivity a stability katalyzátoru hliník-rhodium se přidávají k tomuto složení alkalické kovy a kovy alkalických zemin, kovy ze skupin mědi, železa chromu a lanthanu (GB patentový spis 1313 941; US patentové spisy 3 436 433 a 3 436 434, US patentové spisy 3 649 706 a 3 649 707; US patentový spis 3 848 014).

Katalyzátory s obsahem rhodia se také používají k dealkylaci vodíkem



Za dealkylačních podmínek aktivita katalyzátorů s obsahem rhodia klesá. Způsob se proto provádí za střídání reakčních cyklů a cyklů zpětného získávání. Příčiny klesání aktivity katalyzátorů s obsahem rhodia nejsou dosud zcela prozkoumány, k některým z nich patří uhelnaté usazeniny na povrchu katalyzátoru a zmenšení specifického povrchu rhodia v důsledku zhrubnutí jeho zrna.

Je znám způsob regenerace katalyzátoru hliník-rhodium jeho proplachování vodíkem, popřípadě směsí vodíku a vodní páry, při teplotě 300 až 550 °C a tlaku až 2 MPa (SU autorské osvědčení 348 033). Při tomto způsobu regenerace nastává obnova aktivity katalyzátoru pouze v případě, kdy doba reakce nepřestoupí 100 až 120 hodin. Obnovení aktivity katalyzátoru se také nedosáhne, když se dealkylace provádí za ostrých podmínek (přes 480 °C).

Je znám také způsob regenerace katalyzátoru s obsahem rhodia působením směsí dusíku a kyslíku, popřípadě vzduchu a vodní páry (za účelem vypálení koksu) s následným chlórováním při teplotě 400 až 600 °C směsí dusíku s kyslíkem, která obsahuje 0,1 až 0,2 g/l chlóru, popřípadě chlórovaných organických sloučenin. Pak se katalyzátor při teplotě 450 až 550 °C redukuje v proudu vodíku, při teplotě 400 až 500 °C se naň působí vodní párou a používá se při dealkylaci (SU autorské osvědčení 448 671).

Aktivita regenerovaných katalyzátorů se zvýší, když při chlórování plynná směs s obsahem chlóru obsahuje navíc vodní páru v množství 0,002 až 0,1 g/l (SU autorské osvědčení 627 849).

Dvoustupňová regenerace katalyzátoru s obsahem rhodia pomocí vypálení koksu a chlórování je účinná jen tehdy, když katalyzátory nejsou zamořené sírou. Síra je při dealkylaci jako jeden z nejsilnějších katalyzátorových jedů. Při obsahu síry v surovině 52 ppm je provozní doba katalyzátoru pouze 2,5 hodiny (viz JP patentový spis 7 486 326). Síra

vede k neodstranitelnému zamoření katalyzátoru, jehož aktivita s pomocí známých regeneračních způsobů není obnovitelná. Uhlovodíková surovina, popřípadě voda, která se v reakci používá, obsahuje příměsť sloučenin obsahujících síru. Zamoření katalyzátoru během reakčního cyklu je velmi obtížné zabránit, poněvadž je prakticky nemožné síru ze suroviny úplně odstranit a při podstatně rozšířené reakční periodě se katalyzátor sírou pozvolna zamořuje, dokonce i když surovina obsahuje jen malá množství síry. Odstranění síry (odsíření) je u katalyzátoru s obsahem rhodia velmi komplikovaný úkol ve srovnání s odsířením katalyzátoru s obsahem platiny, které se používají při přeměnách uhlovodíků. Když tedy k odsíření katalyzátoru platina-rhenium stačí působení vodíkem při teplotě 350 až 600 °C a při tlaku až 5 MPa (AU patentový spis 454 135), tak takové ošetření katalyzátoru s obsahem rhodia nevede k žádnému podstatnému snížení obsahu síry v katalyzátoru. Rhodium patrně při vzájemném účinku tvoří se sírou zvlášť stálé sloučeniny, k jejichž rozkladu jsou zapotřebí jiné podmínky ošetření katalyzátoru.

Nedostatek způsobu regenerace katalyzátorů s obsahem rhodia zamořených sírou způsobuje, že dosud neexistuje průmyslový způsob dealkylace alkylbenzenů na katalyzátorech tohoto typu.

Vynález má za úkol zvýšit životnost katalyzátorů s obsahem rhodia zamořených sírou působením reaktantů, které síru z katalyzátorů odstraní.

Úkol byl vyřešen a uvedené nevýhody byly odstraněny u způsobu regenerace katalyzátoru s obsahem rhodia podle vynálezu, z dealkylace alkylbenzenů vodní párou, popřípadě vodíkem, vypalováním uheľnatých usazenin plynem obsahujícím kyslík a chlоровáním chlórem, popřípadě chlоровanou organickou sloučeninou, v proudu vodíku, inertního plynu nebo směsi inertního plynu s kyslíkem a vlhkostí. Podstata vynálezu pak spočívá v tom, že se na katalyzátor dále působí při teplotě od 20 do 650 °C a při tlaku 0,1 až 5,0 MPa po dobu 0,5 až 48,0 hodin amoniakem ve formě vodného roztoku nebo plynným amoniakem, popřípadě amoniakem uvolňujícím se z dusíkaté sloučeniny, která se rozkládá při průběhu reakce za současné tvorby amoniaku, přičemž reakce v plynné fázi probíhá za přítomnosti alespoň jedné látky ze skupiny tvořené vodou, vodíkem a směsí dusíku s kyslíkem.

Působením amoniaku na katalyzátory s obsahem rhodia zamořené sírou nastává odsíření povrchu katalyzátoru. Vzájemné působení sirníku rhodia a amoniaku probíhá pravděpodobně podle rovnice

$$\text{Rh}_2\text{S}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Rh}$$

Tato skutečnost je překvapující, poněvadž vodík, který je jedním z nejsilnějších redukčních prostředků, s rhodiem prakticky nereaguje a reakce



neprobíhá v žádném stupni.

Třebaže k úplnému odsíření katalyzátorů je potřebný zvýšený obsah amoniaku, jsou ve směsi plynů mimo amoniak žádoucí i jiné komponenty, což je také zvlášť překvapivé.

Jako komponenty směsi plynů se spolu s amoniakem používají také vodní pára, vodík, jakož i směs dusíku s kyslíkem. Mohou se také používat sloučeniny jako ethanol, které při dehydrogenaci a dehydrataci tvoří na katalyzátoru vodík a vodu.

Jako směsi dusíku s kyslíkem se rozumí směs dusíku s různým množstvím kyslíku, počí-

náje technicky čistým dusíkem (obvykle s obsahem O_2 1 objemové %) až vzduch. Je také možné používat směsi kyslíku s inertními plyny, jako také s CO_2 . Místo amoniaku jsou použitelné i některé sloučeniny, které při rozkladu uvolňují amoniak, jako například chlorid amonný, alkylaminy, ethanalaminy, hydroxylamin, popřípadě hydrochlorid hydroxylaminu. Při použití amoniových sloučenin s obsahem chlóru se může odsíření katalyzátoru provádět současně s jeho chlóráním.

Působení amoniakem na katalyzátor se provádí v plynné, popřípadě kaplné fázi.

Působení amoniakem na katalyzátor je nedělitelným stupněm regenerace dealkylačních katalyzátorů s obsahem rhodia, které v reakčním cyklu ztratily svou aktivitu. K obnovení původní aktivity použitých katalyzátorů musí regenerace také zahrnovat stupeň působení amoniakem, vypálení koksu a chlórování. Mezi stupni se mohou provádět mezistupně, redukce a žihání katalyzátoru.

V plynné fázi se působení amoniakem provádí tak, že se katalyzátorem provádí amoniak s vodní párou, vodíkem, směsí dusíku a kyslíku. V kapalně fázi se na katalyzátor působí vodným roztokem amoniaku. Působení amoniakem může ve vztahu k ostatním stupňům regenerace probíhat v různém pořadí. Například:

- a) působení amoniakem, vypalování koksu, chlórování katalyzátoru,
- b) vypalování koksu, chlórování, působení amoniakem,
- c) vypalování koksu, působení amoniakem, chlórování.

Stupeň odsíření katalyzátorů vzrůstá se stoupáním teploty a tlaku během působení amoniaku, společné působení vysoké teploty (přes $650\text{ }^{\circ}\text{C}$) a tlaku (asi 5 MPa) však vede k rychlému slinutí kovu a ke zmenšení specifického povrchu nosiče. Zpracování v plynné fázi se proto výhodně provádí při teplotě 150 až $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 0,5 až 1,5 MPa.

Podle vynálezu je zpracování katalyzátoru amoniakem a jmenovanými komponentami účinnější než pouhým amoniakem. Současně pro úplnější odsíření musí být koncentrace amoniaku ve směsi dostatečně vysoká. Výhodné je použití směsí s obsahem amoniaku 20 až 95 objemových %.

Ke zpracování v kapalně fázi se používají vodné roztoky amoniaku. Vzestup teploty ovlivňuje příznivě úplné odsíření, pro zpracování v kapalně fázi při teplotě přes $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ je nutný však tlak přes 1,5 MPa, což ovlivňuje negativně katalytické vlastnosti katalyzátoru. Výhodný teplotní rozsah pro zpracování je proto v rozmezí od teploty místnosti do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zpracování amoniakem je také možné při teplotách nižších, než je teplota místnosti, to však je nevýhodné z důvodů zvláštního chlazení katalyzátoru a působícího roztoku.

Tlak při zpracování (při teplotě přes $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) má alespoň zajišťovat provedení zpracování v kapalně fázi a je od 0,1 do 1,5 MPa.

Doba působení amoniakem závisí na jeho koncentraci. Používali-li se vysoká koncentrace roztoků nebo plyných směsí, je doba působení 0,5 až 5 hodin. V principu se při takových koncentracích amoniaku podaří získat vysoký stupeň odsíření během kratší doby než 0,5 hodiny, což je však technologicky nevhodné. Při snížené koncentraci amoniaku je k úplnému odsíření zapotřebí 1 až 2 dnů.

Ve vodném roztoku se koncentrace amoniaku může měnit v širokých hranicích (od 0,01

hmot. % až do nasyceného roztoku amoniaku), přednost však má použití 0,5 až 5 hmotnostně procentních roztoků.

Působení amoniakem se může provádět v libovolném regeneračním stupni, výhodně se však působí na katalyzátory, u kterých jsou kovové komponenty v oxidovaném stavu, tj. po stupni vypalování koksu nebo po stupni chlórování.

Způsob dealkylace se provádí v průtokových reaktorech tím, že se katalyzátorem umístěným v reaktoru provádějí alkylbenzeny, popřípadě jejich směsi s uhlovodíky jiných tříd, jakož i vodní pára, popřípadě vodík, při teplotě 450 až 650 °C a při tlaku 0,5 až 5 MPa.

Během procesu aktivita katalyzátoru klesá. Aby se zajistil konstantní výtěžek benzenu, vztaženo na protékající suroviny, zvyšuje se s úbytkem aktivity katalyzátoru pozvolna provozní teplota. Při určité teplotě nastává pokles selektivity katalytického postupu (výtěžek benzenu, vztaženo na zreagovanou surovinu), reakční cyklus se zastaví a katalyzátor se podrobí regeneraci.

Regenerace se provádí buď přímo v dealkylačním reaktoru, nebo v separátním agregátu. Regenerace zahrnuje stupeň vypalování uhelnatých usazenin pomocí inertního plynu s obsahem kyslíku, stupeň chlórování chlórem, popřípadě chlórovanou organickou sloučeninou v proudu vodíku, inertního plynu nebo směsí inertního plynu s kyslíkem a vlhkostí, jakož i stupeň působení amoniakem. Pořadí jmenovaných stupňů může být různé, mimo to je po každém stupni možné dodatečné mezistupňové redukování nebo žihání. Po ukončení regenerace se katalyzátor redukuje vodíkem a opět se použije v dealkylačním postupu.

Ve srovnání se známými regeneračními způsoby má způsob podle vynálezu následující výhody. Zatím co známými regeneračními způsoby je možné obnovovat aktivitu katalyzátoru s obsahem rhodia, který není zamořen sírou, je toto omezení způsobem podle vynálezu odstraněno. Ba i při práci s reformovaným toluenem poměrně čistým od sirných příměsí není životnost dealkylačního katalyzátoru větší než několik měsíců. Použití regeneračního způsobu podle vynálezu umožňuje prodloužit životnost drahého katalyzátoru nejméně třikrát až pětikrát. Tím způsob podle vynálezu umožňuje provádění dealkylačního procesu s katalyzátory s obsahem rhodia průmyslově.

Mimo to se při použití regeneračního způsobu podle vynálezu mohou vyloučit stupně čištění suroviny od sloučenin síry.

Způsob regenerace podle vynálezu se může používat průmyslově k obnově aktivity katalyzátorů s obsahem rhodia z dealkylačních procesů alkylbenzenů vodní párou a vodíkem.

Způsob regenerace podle vynálezu umožňuje obnovu aktivity katalyzátoru s obsahem rhodia se všemi přísadami zvyšujícími účinnost, bez ohledu na jeho celkové složení. Tím je dáno, že způsobem podle vynálezu je možné obnovovat vlastnosti aktivní komponenty katalyzátoru, tj. rhodia. Pro způsob podle vynálezu není podstatné, které sirné sloučeniny obsažené v surovině způsobují zamoření katalyzátoru.

Účinnost způsobu se prokazuje následujícími příklady.

Příklad 1

Regeneruje se katalyzátor, jehož aktivita byla snížena po 2000 hodinách při dealkylaci toluenu vodní párou. Toluén použitý v postupu obsahoval $4 \cdot 10^{-5}$ % sloučenin obsahují-

cích síru, počítáno jako síra. Katalyzátor měl následující složení (v hmotnostních %): rhodium - 0,6; měď - 0,3; draslík - 2,5; kysličník hlinitý - zbytek. Zkoušky katalyzátoru se prováděly v průtokovém reaktoru z ocele o průměru 36 mm, vybaveným vybráním pro termočlánky (průměr vybrání 8 mm). Do reaktoru bylo vneseno 60 cm³ katalyzátoru, redukováno vodíkem při rychlosti přivádění 100 l/h za pozvolného (během 8 hodin) zvyšování teploty až na 500 °C a při této teplotě udržováno 2 hodiny. Po ukončení redukce byla seřizena pokusná teplota a do reaktoru byl pak přidán toluen a voda, popřípadě toluen a vodík (při hydrodealkylačních pokusech).

Kapalné produkty se kondensovaly v chladiči a plynné produkty se oddělily v odlučovači plynu. Analýza produktu se provedla plynovou chromatografií.

Způsob se prováděl za následujících podmínek: tlak 0,7 MPa, prostorová rychlost přidávání toluenu 1,3 h⁻¹, molový poměr voda/toluen rovný 6.

Během počáteční periody (24 hodin) při teplotě 480 °C byl výtěžek benzenu 53,9 hmot. %, vztaženo na propuštěný toluen, a výtěžek kapalného produktu (směs benzen-toluen) 87,5 hmot. %. Po ukončení zkoušek při stejné teplotě a výtěžku kapalného produktu 94,5 hmot. % poklesl výtěžek benzenu až na 19 hmot. %.

Podle výsledku analýsy obsahoval katalyzátor 5,2 hmot. % uhelnatých usazenin (koks) a 0,08 hmot. % síry.

Regenerace se provádí následovně: na 60 cm³ katalyzátoru se přímo v reaktoru, při teplotě 550 °C a tlaku 3 MPa, působí směsí amoniaku, vodní páry a vodíku v poměru 1 : 2, 5 : 6,5. S tímtož cílem se 60 cm³ katalyzátoru nechá protékat amoniaková voda (obsah amoniaku 28 %) rychlostí 20 ml/h a vodík rychlostí 50 l/h. Doba působení je 24 hodin. Pak se katalyzátor podrobí za účelem vypálení koku oxidací. Vypalování koku se provádí za zvyšování teploty z 300 až na 500 °C v proudě směsi dusík-kyslík (technicky čistý dusík s 1 objemovým % kyslíku). Prostorová rychlost přidávání směsi je 1000 h⁻¹.

Chlоровání katalyzátoru se provádí v křemenném reaktoru o průměru 32 mm, vybaveném vybráním pro termočlánky (průměr vybrání 8 mm). Katalyzátor se v proudě technicky čistého dusíku vyhřeje na teplotu 550 °C. Při chlоровání se dusík propouští probublávacím zařízením s vodou, až je nasycen vlhkostí. Chlór získaný elektrolysou vodného chloridu sodného na platinových elektrodách se přivádí samostatným potrubím. V reaktoru se tvoří směs pára-plyn, která obsahuje 1 obj. % chlóru, 2 obj. % vodní páry, 1 obj. % kyslíku a jako zbytkový obsah dusík. Prostorová rychlost přivádění plynu je 200 h⁻¹, chlоровání trvá 6 hodin. Po ukončení chlоровání se katalyzátor v proudě dusíku ochladí na teplotu místnosti a přenesení se do zařízení pro zkoušky v dealkylačním procesu. Před zkouškou se katalyzátor při teplotě 500 °C redukuje v proudě vodíku, který se přivádí prostorovou rychlostí 500 h⁻¹. Katalyzátor obsahuje 0,015 hmot. % síry (obsah síry před regenerací byl 0,08 hmot. %).

Při demethylaci toluenu vodní párou za výše uvedených podmínek na regenerovaném katalyzátoru činí výtěžek benzenu, vztaženo na množství použitého toluenu, 53,5 hmot. % při výtěžku kapalného produktu 87,6 hmot. %. Katalyzátor je prakticky úplně regenerovaný.

Příklad 2 (srovnávací příklad)

Regeneruje se 60 cm³ opotřebovaného katalyzátoru z příkladu 1 za podmínek příkladu 1,

s tím, že se vypustí stupeň odsíření.

Při demethylaci toluenu vodní párou za podmínek příkladu 1 činí výtěžek benzenu 21,5 hmot. %, při výtěžku kapalného produktu 94,0 hmot. %. Katalyzátor není regenerován. Při ošetření katalyzátoru zamořeného sírou v proudu vodíku při teplotě 550 °C za tlaku 3 MPa v průběhu 24 hodin se snížil obsah síry v katalyzátoru z 0,08 hmot. % pouze až na 0,065 hmot. %.

Příklad 3

Katalyzátor, který obsahuje 0,6 hmot. % rhodia, 2,0 hmot. % železa, 1,5 hmot. % draslíku a jako zbytkový obsah kysličník hlinitý, je opotřebován v demethylačním procesu vodní párou toluenu. Voda použitá k dealkylaci obsahovala $7,5 \cdot 10^{-3}$ hmot. % kyseliny sírové.

Dealakylace probíhá za následujících podmínek: Teplota je 520 °C, prostorová rychlost přidávání toluenu $2,7 \text{ h}^{-1}$, molový poměr voda/toluen 3, doba provozu se surovinou obsahující síru 24 hodin. Výtěžek benzenu, vztaženo na množství prošlého toluenu před zamořením sírou, obnáší 61,2 hmot. %, při výtěžku kapalného produktu 84,0 hmot. %. Výtěžek benzenu po zamoření katalyzátoru sírou činí 17,3 hmot. %, při výtěžku kapalného produktu 95,0 hmot. %. Obsah síry v katalyzátoru je 0,1 hmot. %. Katalyzátor v množství 60 cm^3 se oxidačně regeneruje v proudu technicky čistého dusíku (1 obj. % O_2) při teplotě 500 °C. Potom se vrstvou katalyzátoru při teplotě místnosti (20 °C) za atmosférického tlaku během 3 hodin nechá protékat 1000 ml amoniakální vody, která obsahuje 5 % amoniaku. Pak se katalyzátorem vede technicky čistý dusík (1 obj. % O_2), teplota se zvýší až na 500 °C a katalyzátor se chlорuje tím, že se k dusíku přidají 2 obj. % vlhkosti a 1 obj. % chlору. Prostorová rychlost přidávání směsi plynů je 200 h^{-1} . Chlорování trvá 4 hodiny. Obsah síry v regenerovaném katalyzátoru je 0,01 hmot. %. Katalyzátor se při teplotě 500 °C redukuje vodíkem a pak se za stejných podmínek, jako i čerstvý katalyzátor, zkouší ve vztahu k surovině prosté síry. Výtěžek benzenu, vztaženo na propuštěný toluen, obnáší 62 hmot. %, při výtěžku kapalného produktu 84,6 hmot. %.

Příklad 4

Katalyzátor složený podle příkladu 3 se zamoří sírou za podmínek příkladu 3 a potom se za podmínek příkladu 3 regeneruje, s tím rozdílem, že se stupeň odsíření provádí následujícím způsobem: 60 cm^3 katalyzátoru se během 30 minut propustí 1200 ml 0,01 %ního vodného roztoku amoniaku. Zbytkový obsah síry obnáší 0,025 hmot. %. Při zkoušce za podmínek podle příkladu 3 je výtěžek benzenu 40,4 hmot. % při výtěžku kapalného produktu 92,3 hmot. %.

Příklad 5

Katalyzátor (30 cm^3), který obsahuje 0,3 hmot. % rhodia a 0,3 hmot. % platiny, nanesených na aktivovaném kysličníku hlinitém se zkouší při hydromethylaci toluenu za atmosférického tlaku, při teplotě 510 °C, prostorové rychlosti přidávání toluenu $2,5 \text{ h}^{-1}$, molovém poměru vodík/toluen = 4. Za pokusných podmínek se katalyzátor zamoří toluenem obsahujícím síru, který obsahuje $2 \cdot 10^{-2}$ hmot. % síry (obsažené v thiofenu). Zkouška trvá 8 hodin. Výtěžek benzenu, vztaženo na propuštěný toluen, je před zamořením 67 hmot. % a po zamoření 21 hmot. %. Odpovídající výtěžek kapalného produktu je 84,1 hmot. % a 94 hmot. %.

%. Obsah síry v katalyzátoru činí 0,08 hmot. %. Po vypálení uhelnatých usazenin při teplotě 500 °C směsí dusík-kyslík (1 obj. % O_2) se katalyzátor za podmínek příkladu 1 chlídruje a pak se naň působí směsí páry a plynu, která se skládá z vodní páry, amoniaku a vzduchu, při objemovém poměru amoniak/vodní pára/vzduch = 1 : 2,4 : 11. Působí se 10 hodin. Prostorová rychlost přidávání páry a směsi plynů je 900 h⁻¹, teplota při působení 150 °C, tlak 0,7 MPa. Katalyzátor se pak redukuje v proudu vodíku při teplotě 500 °C a zkouší se při hydrodemethylaci toluenu za týchž podmínek, jako i čerstvý katalyzátor. Výtěžek benzenu obnáší 66,2 hmot. % při výtěžku kapalného produktu 84,3 hmot. %.

Příklad 6

Vzorek katalyzátoru zamořený sírou podle příkladu 5 se regeneruje za podmínek podle příkladu 5, avšak s vyjímku stupně odsíření, k čemuž se pouze nechá procházet suchý amoniak při teplotě 150 °C, za tlaku 0,7 MPa, prostorovou rychlostí 900 h⁻¹ po dobu 10 hodin. Při zkoušení katalyzátoru během hydrodemethylace toluenu za podmínek podle příkladu 5 obnáší výtěžek benzenu 30 hmot. % při výtěžku kapalného produktu 94 hmot. %. Ošetření katalyzátoru pouhým amoniakem přináší poměrně nízký regenerační efekt. Stejný vzorek katalyzátoru zamořený sírou se ošetřuje 10 hodin plynou směsí, která obsahuje amoniak a vodní páru v poměru 0,95 : 0,05, při teplotě 150 °C a tlaku 0,7 MPa. Potom se katalyzátor zkouší při hydrodemethylaci toluenu za podmínek podle příkladu 5. Výtěžek benzenu, vztaženo na množství prošlého toluenu, obnáší 56,1 hmot. % při výtěžku kapalného produktu 87,8 hmot. %.

Příklad 7

Katalyzátor se regeneruje podle příkladu 1, všechny stupně probíhají podle příkladu 1a, mimo působení amoniakem. Působení amoniakem se provádí při teplotě 650 °C a tlaku 5 MPa po dobu 48 hodin za přídavku amoniaku, vodní páry a vodíku v poměru 1 : 2,5 : 6,5. Při zkoušení za podmínek podle příkladu 1 je výtěžek benzenu, vztaženo na prošlý toluen, 40,1 hmot. % při výtěžku kapalného produktu 92,0 hmot. %. Aktivita katalyzátoru se regenerací obnovila pouze částečně. Důvodem neúplného obnovení aktivity jsou pravděpodobně příliš ostré podmínky působení.

Příklad 8

Jako surovina pro dealkylaci se vezme směs frakcí z pyrolysy benzínu, která má následující složení (ve hmot. %): nearomatické uhlovodíky 4,6; benzen 15,6; toluen 65,2; aromatické C₈ 6,6; aromatické C₉ 8,0. Na čerstvém katalyzátoru podle příkladu 3 se provede dealkylace jmenované suroviny při teplotě 490 °C, za tlaku 0,7 MPa, při prostorové rychlosti přidávání suroviny 1,3 h⁻¹ a při hmotnostním poměru voda/surovina = 1,18. Za stejných podmínek byly provedeny pokusy po zamoření katalyzátoru sírou. Regenerace byla provedena za podmínek podle příkladu 3.

Dále jsou uvedené výsledky zkoušek (ve hmot. %):

	Výtěžek		Složení kapalného produktu				
	benzen	kapalný produkt	benzen	toluen	uhlovodíky		
					aromatické	nearomatické	
					C ₈	C ₉	
Čerstvý katalyzátor	46,7	85,8	54,5	39,3	3,3	1,2	1,4
Zamořený katalyzátor	18,0	96,1	18,9	66,0	7,1	4,1	3,9
Regenerovaný katalyzátor	48,7	85,1	57,2	36,1	3,2	2,0	1,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regenerace katalyzátoru s obsahem rhodia z dealkylace alkylbenzenů vodní párou, popřípadě vodíkem, vypalováním uhelnatých usazenin plynem obsahujícím kyslík a chlórováním chlórem, popřípadě chlórovanou organickou sloučeninou v proudu vodíku, inertního plynu nebo směsi inertního plynu s kyslíkem a vlhkostí, vyznačující se tím, že se na katalyzátor dále působí při teplotě od 20 do 650 °C a při tlaku 0,1 až 5,0 MPa po dobu 0,5 až 48 hodin amoniakem ve formě vodného roztoku nebo plynným amoniakem, popřípadě amoniakem uvolňujícím se z dusíkaté sloučeniny, rozkládající se při průběhu reakce v plynné fázi probíhá za přítomnosti alespoň jedné látky ze skupiny tvořené vodou, vodíkem a směsí dusíku s kyslíkem.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dodatečné působení amoniakem provádí v libovolném regeneračním stupni.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se působení amoniakem v plynné fázi provádí při teplotě 150 až 650 °C a při tlaku 0,5 až 1,5 MPa.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se působení na katalyzátor amoniakem v plynné fázi provádí při koncentraci amoniaku 20 až 95 obj. %.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se působení na katalyzátor vodným roztokem amoniaku provádí při teplotě 20 až 200 °C a při tlaku 0,1 až 1,5 MPa.
6. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že se působení v kapalné fázi probíhá při koncentraci vodného roztoku amoniaku 0,5 až 5 hmot. %.
7. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že se katalyzátor podrobí dodatečnému působení vodným roztokem amoniaku, zejména po vypálení uhelnatých usazenin nebo po chlórování.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 215 873

Int.Cl.² B 01 J 23/96

B 01 J 23/46

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 215 873 je
vytištěn neúplný název.

Správně: Způsob regenerace katalysátoru s obsahem rhodia

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY