



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42788 (13) C2

(51) 7 B01J23/88, C07C15/45

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ДЕГІДРУВАННЯ АЛКІЛАРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

(21) 97041850

(22) 18.04.1997

(24) 15.11.2001

(46) 15.11.2001, Бюл. № 10, 2001 р.

(72) Котельніков Георгій Романовіч, RU, Сіднев
Владімір Борисовіч, RU, Кужін Анатолій Васильє-
віч, RU, Качалов Дмитрій Васильєвіч, RU, Смірнов
Андрей Юрьєвіч, RU

(73) АТ ВІДКРИТОГО ТИПУ НДІ "ЯРСИНТЕЗ", RU

(56) пат. РФ № 16311795 1996

(57) Катализатор для дегидрирования алкил-аро-
матических углеводородов, включающий оксид
железа, диоксид циркония, карбонат калия, оксид
рубидия или оксид цезия, оксид молибдена, оксид
церия, оксид хрома, оксид лантана и/или оксид
неодима и портландцемент, отличающийся тем,что он дополнительно содержит оксид магния
и/или оксид кальция и оксид кремния при следую-
щем содержании компонентов, % мас.:

диоксид циркония	0,5-2,5
карбонат калия	13,0-25,0
оксид рубидия или оксид цезия	0,06-5,0
оксид молибдена	0,5-5,0
оксид церия	1,0-8,0
портландцемент	5,0-10,0
оксид хрома	0,5-5,0
оксид лантана и/или оксид неодима	0,05-1,0
оксид кремния	0,5-5,0
оксид магния и/или оксид кальция	0,5-10,0
оксид железа	остальное.

Настоящее изобретение относится к области
производства катализаторов, а именно к произ-
водству катализаторов для процессов дегидриро-
вания алкилароматических углеводородов.

Известен катализатор для дегидрирования
этилбензола следующего состава:

Fe ₂ O ₃	45-90%;
K ₂ O	5-40%;
MgO	4-30%;
CeO ₂	0-10%;
MoO ₃	0-10%;
WO ₃	0-10%;
CdO	0-15%.

(Заявка ФРГ № 3442536 от 22.11.1984,
Р 3442636.1, опубл. 22.05.1986 РЖХ 1987 года
№ 8, реф. Л 215П, МКИ В0123/76, 007, С15/46).

Известен также катализатор для дегидрирова-
ния алкилароматических углеводородов, содержа-
щий (% мас.):

Fe ₂ O ₃	83;
K ₂ CO ₃	12;
C ₄ H ₂ O ₃	12;
SiO ₂	3.

(Томас Ч. Промышленные каталитические процес-
сы и эффективные катализаторы. - М.: Мир, 1973).

Наиболее близкие к предлагаемому является
катализатор для дегидрирования алкиларомати-
ческих углеводородов следующего состава, %
мас.:

диоксид циркония	0,5-2,5;
------------------	----------

карбонат калия	13,0-25,0;
оксид рубидия или цезия	0,05-1,0;
оксид молибдена	0,5-5,0;
оксид церия	2,0-6,0;
портландцемент	5,0-10,0;
оксид хрома	0,5-5,0;
оксид лантана иди неодима	0,05-1,0;
оксид железа	остальное,

(патент РФ № 16311795, Б.И. № 10 от 10.04.1996).

Недостатком всех вышеперечисленных ката-
лизаторов являются их относительно невысокие
активность и селективность.

Так наиболее активный из них катализатор по
пат. РФ № 1631795 в реакции дегидрирования
этилбензола в стирол при T=600-620°C, скорости
подачи сырья 1,0 л/л катализатора в час и массо-
вом разбавлении водяным паром в соотноше-
нии 1:2, обеспечивает конверсию этилбензо-
ла 76,1-79,1% при избирательности 91,5-92,7%, а
в реакции дегидрирования изопропилбензола в
альфаметилстирол при T=560-580°C, скорости по-
дачи сырья 1,0 ч⁻¹, массовом разбавлении водя-
ным паром 1:3, конверсия составила 75,1-76,0%
при избирательности 96,1-96,2.

Задачей, решаемой настоящим изобретением
является повышение активности и селективности
катализатора путем введения в состав дополни-
тельных соединений.

Предлагается катализатор для дегидрирова-
ния алкилароматических углеводородов, вклю-

(19) UA (11) 42788 (13) C2

чающий оксид железа, диоксид циркония, карбонат калия, оксид рубидия или оксид цезия, оксид молибдена, оксид церия, портландцемент, оксид хрома, оксид лантана и/или оксид неодима и дополнительно содержащий оксид кремния и оксид магния и/или оксид кальция при следующем содержании компонентов, % мас.:

диоксид циркония	0,5-2,5;
карбонат калия	13,0-25,0;
оксид рубидия или оксид цезия	0,05-5,0;
оксид молибдена	0,5-5,0;
оксид церия	1,0-8,0;
портландцемент	5,0-10,0;
оксид хрома	0,5-5,0;
оксид лантана и/или оксид неодима	0,05-1,0;
оксид кремния	0,5-5,0;
оксид магния и/или оксид кальция	0,5-10,0;
оксид железа	остальное.

Отличием предлагаемого катализатора от прототипа является дополнительное содержание оксида магния и/или оксида кальция и оксида кремния.

Как указано выше, известен катализатор для дегидрирования алкилпиридинов, включающий оксид магния или оксид кальция, и другой катализатор, включающий оксид кремния. Однако, оба эти катализатора не обладают достаточной активностью и селективностью.

Только использование в предлагаемом катализаторе оксида магния и/или оксида кальция в сочетании с другими компонентами и стабилизация их оксидом кремния позволяют существенно повысить активность и селективность катализатора. Кроме того, катализатор нового состава устойчив в воздействию высоких температур, что существенно увеличивает его срок службы по сравнению с известными катализаторами.

Предлагаемый катализатор готовят смешением в заданном соотношении тщательно измельченных оксидов железа, циркония, хрома, оксидов или разлагающихся до оксидов соединений молибдена, церия, лантана и/или неодима, кальция и/или магния. Компоненты смешивают и пропитывают водным раствором щелочных промоторов калия, рубидия или цезия. Соединения кремния вводят вместе со щелочными промоторами или отдельно. Предпочтительно в качестве соединения кремния использовать кремнийорганические соединения (например, арил- ацетил- и др.) Портландцемент вводится в катализатор на стадии "сухого" смешения компонентов.

Катализаторную массу перемешивают в течение 0,5-2,5 часов до получения однородной массы, затем формируют экструзией в "червяк", сушат при температуре 110-150°C и прокачивают при температуре 550-760°C.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Сухие компоненты катализатора: 123 г оксида железа; 1,0 г диоксида циркония; 3 г оксида молибдена; 16 г оксида церия; 10 г портландцемента; 1 г оксида хрома, 2 г оксида лантана, 2 г оксида магния смешивают в течение 1 часа. Добавляют 30 мл водного раствора, содержащего 36 г карбоната калия и 3 г карбоната рубидия и 3 г (считая на оксид кремния) силиката калия. Ката-

лизаторную массу перемешивают в течение 1,5 часов до получения однородной пасты, затем формируют экструзией в "червяка" диаметром 3,0-6,0 мм, сушат при температуре 110-750°C и прокачивают при 500-730°C в течение 3-4 часов.

Получают катализатор состава (% мас.):

диоксид циркония	0,5;
карбонат калия	18,0;
карбонат рубидия	1,5;
оксид молибдена	1,5;
оксид церия	8,0;
портландцемент	5,0;
оксид хрома	0,5;
оксид лантана	1,0;
оксид магния	1,0;
оксид кремния	1,5;
оксид железа	61,5.

Испытание катализатора осуществляют в реакции дегидрирования этилбензола в стирол при температуре 600-620°C, скорости подачи сырья 1 л/л катализатора в час и массовом разбавлении сырья водяным паром 1:2. Данные по испытанию катализатора приведены в таблице.

Пример 2

Катализатор готовят и испытывают аналогично примеру 1, но вместо оксида магния используют карбонат магния, вместо оксида молибдена используют молибденовую кислоту, а вместо силиката калия используют золь кремниевой кислоты. Данные по составу и испытанию катализатора приведены в таблице.

Пример 3

Катализатор готовят и испытывают аналогично примеру 1, но вместо оксида магния используют оксид кальция. Данные по составу и испытанию катализатора приведены в таблице.

Пример 4

Катализатор, приготовленный аналогично примеру 1, испытывают в реакции дегидрирования изопропилбензола при температуре 560-580°C, скорости подачи сырья 1 л/л кат. в час, массовом разбавлении сырья водяным паром 1:3. Данные по составу и испытанию катализатора приведены в таблице.

Пример 5

Катализаторы, приготовленные аналогично примерам 1-3, испытывают в реакции дегидрирования этилтолуола при температуре 600-620°C, скорости подачи сырья 0,5-1,0 л/л кат. в час, массовом разбавлении сырья водяным паром 1:3. Данные по составу и испытанию катализатора приведены в таблице.

Пример 6

Катализаторы, приготовленные аналогично примерам 1-3, испытывают в реакции дегидрирования диэтилбензола при температуре 620°C, скорости подачи сырья 1,0 л/л кат. в час, массовом разбавлении сырья водяным паром 1:5. Данные по составу и испытанию катализатора приведены в таблице.

Примеры 7-9

Катализаторы готовят и испытывают аналогично примеру 1, однако содержание оксида кремния и оксида магния и/или кальция выходит за рамки данных значений. Данные по составу и испытанию катализатора приведены в таблице.

Примеры 10-13

Катализатор состава (% мас.):

оксид железа	66,35;
диоксид циркония	1,0;
карбонат калия	17,5;
оксид рубидия	0,05;
оксид цезия	0,05;
оксид молибдена	1,0;
оксид церия	4;
портландцемент	7,0;
оксид хрома	2,5;
оксид лантана	0,5;
оксид кремния	0,05.

Прототип, испытывают в реакции дегидрирования этилбензола ($T=600-620^{\circ}\text{C}$, скорости подачи сырья 1,0 л/л кат. в час, массовое разбавление водяным паром 1:2); изопропилбензола ($T=560-580^{\circ}\text{C}$. Скорости подачи сырья 1,0 л/л кат. в час,

массовое разбавление водяным паром 1:3); этилтолуола ($T=600-620^{\circ}\text{C}$, скорости подачи сырья 0,5-1,0 л/л кат. в час, массовое разбавление водяным паром 1:3); диэтилбензола ($T=600-620^{\circ}\text{C}$, скорости подачи сырья 1,0 л/л кат. в час, массовое разбавление водяным паром 1:5).

Результаты испытаний приведены в табл.

Как следует из таблицы, катализатор состава обеспечивает повышение конверсии при дегидрировании алкилароматических углеводородов на 1,1-3,2%, избирательности 0,1-2,6%.

При содержании в катализаторе оксидов кремния, магния и кальция менее 0,5% мас., а также при содержании оксида кремния более 5,0% мас., и оксидов магния или кальция более 10% мас. роста активности и селективности по сравнению с прототипом не происходит.

Таблица

№ № пп	Состав катализатора, % мас.														Активность		
	Диок- сид цир- кония	Кар- бонат каль- ция	Ок- сид рубид- дия	Ок- сид це- зия	Оксид мо- либ- дена	Оксид церия	Порт- ланд- це- мент	Оксид хрома	Оксид нео- дима	Оксид лан- тана	Оксид маг- ния	Оксид каль- ция	Оксид крем- ния	Оксид желе- за	Углеводород	Кон- вер- сия	Се- лек- тив- ность
1	0,5	18,0	1,5	-	1,5	8,0	5,0	0,5	-	1,0	2,0	-	1,5	60,5	Этилбензол	82,1	94,1
2	2,5	25	-	0,05	0,5	2,0	7,0	3,5	-	0,7	5,0	-	0,5	55,25	Этилбензол	82,1	94,3
3	0,5	13,0	-	5,0	5,0	4,0	5,0	1,0	0,05	-	-	10,0	1,0	55,45	Этилбензол	81,6	94,4
4	0,8	21,5	0,5	-	1,0	4,5	7,0	3,0	0,05	0,9	4,0	-	0,5	56,15	Изопропил-бензол	77,8	96,2
5	1,5	21,0	0,05	-	1,5	4,5	10,0	1,5	-	0,3	0,5	-	5,0	54,15	Этилтолуол	76,4	87,4
6	1,2	17	-	1,0	0,5	1,0	7,0	5,0	-	0,5	3,0	2,0	1,0	60,8	Диэтилбен-зол	41,1	48,0
7	1,0	18,0	0,5	-	2,0	3,0	8,0	3,0	-	0,3	-	11,0	3,0	50,2	Этилбензол	79,0	91,9
8	1,0	18,0	-	0,5	1,5	4,0	10,0	2,0	-	0,5	0,2	6,0	6,0	56,1	Этилбензол	78,9	92,3
9	1,0	18,0	-	0,5	1,5	4,0	8,0	4,0	-	0,5	11,0	-	0,2	51,3	Этилбензол	79,1	97,8
10	Прототип														Этилбен-зол	78,9	91,8
11	Прототип														Изопропил-бензол	75,3	96,1
12	Прототип														Этилтолуол	75,1	86,2
13	Прототип														Диэтилбен-зол	40,0	47,8

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
