



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18.12.1978

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 271 804 A3

4(51) B 01 J 37/02
B 01 J 23/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 01 J / 295 656 4

(22) 29.10.86

(45) 20.09.89

(71) Naucno-issledovatel'skij institut Monomerov dlja sinteticeskogo kaučuka, 150040, Jaroslavl, prospekt Oktjabrja d. 88, SU; Firma „Snampromzetti“ Sp. A, Corso Venecia, 16-Milan, IT

(72) Kotelnikov, Georgij R., SU; Michailov, Ruslan K., SU; Buonomo, Franko, IT; Jecchi, Rodolfo, IT; Patanov, Viktor A., SU; Notari, Bruno, IT

(89) 1366200, SU

(54) Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Dehydrierung von C₃-C₆-Paraffinen

(57) Die Erfindung berührt das Gebiet der katalytischen Chemie, insbesondere die Herstellung eines Katalysators (KT) für die Dehydrierung von C₃-C₆-Paraffinen, und kann in der petrochemischen Industrie Anwendung finden. Zwecks Erhöhung der KT-Aktivität, -Beständigkeit und -Stabilität, wird Al₂O₃ zunächst mit den Lösungen von Chrom- und Kaliumverbindungen getränkt, getrocknet und anschließend mit der Lösung einer Siliciumverbindungen behandelt, die aus einer Gruppe ausgewählt wurde, die Alkyl(Aryl)silane, Alkyl-(Aryl)ethoxysilane, Alkyl(Aryl)halogensilane oder Ethoxyhalogensilane enthält. Der gewonnene KT weist nach 600stündigem Glühen bei 800°C im Vergleich zur ursprünglichen spezifischen Oberfläche 54 und 51 m²/g auf, bei der Dehydrierung, z. B. von Isobutan, zeigt er eine Konversion von 52 und 51 %, die Selektivität beträgt 89,1 %. Die mechanische Beständigkeit nach dem Abriebindex liegt bei 3,4-6,2. Tabellen

Таблица 1

Катализатор по изобретению	Начальная поверхность	Абсорбирование							
		Изобутан		n-Бутан		Изопентан			Пропан
		Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
1	3,6	53,3	88,6	51,4	79,5	46,6	67,1	45,1	82,2
2	4,4	51,0	88,8	51,1	77,3	46,7	67,0	44,0	82,5
3	4,0	51,6	88,1	51,3	79,1	46,5	67,2	45,1	81,8
4	5,0	51,5	88,2	51,4	79,3	46,7	67,0	45,1	81,5
5	6,2	54,1	87,8	51,7	79,0	49,2	66,9	46,7	81,0
6	3,4	52,7	89,1	51,0	79,8	47,6	67,4	44,1	82,7
7	4,7	53,4	88,6	51,2	79,3	46,6	67,2	45,2	81,9
8 (сравнительный)	11,8	45,0	87,4	45,1	76,0	44,9	66,4	40,1	79,0
9	3,8	53,6	88,9	51,5	79,7	48,3	67,6	45,3	82,3
10	4,3	53,6	88,7	51,6	79,4	47,9	68,0	46,3	82,5
11	5,1	50,5	88,1	51,3	79,2	46,2	67,3	45,8	81,7

Таблица 2

Катализатор по изобретению	Начальная поверхность, м ² /г	Абсорбирование				
		Изобутан		n-Бутан		
		Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %	
1	54	51	54,1 (-1,2)	89,1	50,6 (-0,8)	80
2	53	51	52,0 (-1,1)	89,3	50,1 (1)	80,1
3	52	51	52,8 (-0,8)	88,6	50,3 (-0,9)	79,8
4	51	50	52,3 (-1,2)	88,9	50,3 (-1,1)	79,6
5	50	53	52,8 (-1,4)	76,5	50,4 (-1,3)	79,4
6	51	50	52,4 (-0,4)	89,4	50,5 (-0,7)	80,3
7	53	51	52,3 (-1,0)	88,7	50,4 (-1,0)	79,8
8 (сравнительный)	65	46	40 (-5,6)	67,0	46,1 (-5)	46,0
9	51	52	52,4 (-1,4)	88,9	50,7 (-0,8)	79,9
10	56	54	52,7 (-1,1)	88,7	50,2 (-1,4)	80,2
11	54	51	52,3 (-1,2)	88,6	50,1 (-1,2)	79,6

- 6 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ приготовления катализатора для дегидрирования парафинов C_3-C_5 , включающий пропитку окиси алюминия растворами соединения калия, кремния и хрома, сушку и прокаливание, отличающийся тем, что окись алюминия предварительно прокаливают при $1000-1150^{\circ}C$, пропитку осуществляют сначала растворами соединений хрома и калия, сушат, а затем пропитывают раствором соединения кремния, выбранного из группы, включающей алкил (арил)силаны, алкил (арил)этоксисиланы, алкил (арил)галогенсиланы или этоксигалогенсиланы.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. *US*, А, 3446865

2. *US*, А, 2991255

Hierzu 2 Seiten Tabellen

-1-

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 17.06.85

Заявка: 3911252/23-04

МКИ⁴: B 01 J 37/02, 23/26

Авторы: Г.Р.Котельников, Р.К.Михайлов (SV),
Франко Буономо, Родолфо Йецци (IT),
В.А.Патанов (SV), Бруно Нотари (IT)

Заявитель: Научно-исследовательский
институт мономеров для
синтетического каучука (SV)
и "Снампроджетти" (IT)

Название изобретения: СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ДЕГИДРИ-
РОВАНИЯ ПАРАФИНОВ C₃ - C₅

Изобретение относится к способам приготовления катализаторов для дегидрирования углеводородов C₃ - C₅.

Целью изобретения является получение катализатора с повышенной активностью, прочностью и стабильностью.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример I.

Готовят микросфероидальную γ -Al₂O₃ (20-150 мкм) по известной методике: распыление - осушка раствора солей алюминия или суспензии окиси алюминия, предварительно гидратированной, полученной посредством

- 2 -

осаждения раствора соли алюминия. После сушки и прокаливания при 600°C в течение 2 ч получают γ - Al_2O_3 в виде микросфер, имеющих поверхностную площадь $280 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор при радиусах $0 - 70 \text{ \AA}$ около $0,61 \text{ см}^3/\text{г}$.

Продукт перемещают в печь с высокой температурой и обрабатывают при 1100°C в течение 24 ч в воздухе. Во время этой обработки γ - Al_2O_3 преобразуется в фазы δ , θ и α , принимая удельную поверхность $65 \text{ м}^2/\text{г}$ с пористостью $0,22 \text{ см}^3/\text{г}$ со средним диаметром пор 2δ мкм. Полученную таким образом окись алюминия пропитывают водным раствором CrO_3 и K_2CO_3 следующим образом: готовят 25 г раствора, содержащего 15,8 г CrO_3 и 2,22 г K_2CO_3 , нагревают до 50°C и медленно добавляют к 100 г окиси алюминия. Затем катализатор нагревают в реакторе с кипящим слоем до 250°C в потоке N_2 для удаления воды пропитки, доводят до температуры окружающего воздуха и полученную окись алюминия обрабатывают $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ следующим образом: со дна реактора через пористый распределитель подают N_2 с таким расходом, чтобы внутри реактора существовала линейная скорость газа, равная приблизительно 2 см/с , которая обеспечивает хорошую флуидизацию каталитического слоя. Сверху, поддерживая каталитический слой при температуре окружающей среды, каплями вводят спиртовой раствор $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, полученный растворением 7 г эфира силиката в 60 г этилового спирта.

По окончании подачи раствора, продолжая подачу N_2 снизу, начинают разогрев слоя до 550°C со скоростью нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и при этой температуре перекрывают поток

- 3 -

N_2 , подают воздух и продолжают нагрев катализатора до $700^\circ C$, при этой температуре катализатор поддерживают в течение 1 ч.

Получают катализатор, имеющий следующий химический состав, %: Al_2O_3 84,4; SiO_2 2; K_2O 1,4; Cr_2O_3 12,2. Поверхностная площадь 55-65 m^2/g , пористость 0,28 cm^3/g , насыпная плотность 1,3 g/cm^3 .

Пример 2. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут этилфенилдиоклорсилан $C_6H_5Si(C_2H_5)Cl_2$.

Пример 3. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут этилтриэтоксисилан $(C_2H_5O)_2SiC_2H_5$.

Пример 4. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут тетрабензилосилан $(C_6H_5CH_2)_4Si$.

Пример 5. Катализатор готовят аналогично примеру I, однако микросфероидальную $\gamma-Al_2O_3$ прокаливают в течение 24 ч на воздухе при $1000^\circ C$.

Пример 6. Катализатор готовят аналогично примеру I, однако микросфероидальную $\gamma-Al_2O_3$ прокаливают в течение 24 ч на воздухе при $1150^\circ C$.

Пример 7. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 .

Пример 8. Готовят микросфероидальную $\gamma-Al_2O_3$ по примеру I, но к суспензии гидратированной окиси алюминия (100 г Al_2O_3) до подачи в разбрызгиватель-осушитель добавляют 2 г торговой коллоидной SiO_2 (DUPONT). Потом $\gamma-Al_2O_3/SiO_2$ подвергают термической обработке и пропитывают 25 г раствора, содержащего 15,8 г Cr_2O_3 и 2,2 г K_2CO_3 , способом, описанным в примере I.

Пример 9. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут фенил-

- 4 -

триэтоксисилан $C_6H_9 Si (OC_2H_5)_3$.

Пример 10. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут триэтилбромосилан $(C_2H_5)_3 Si Br$.

Пример 11. Катализатор готовят аналогично примеру I, но в качестве соединения кремния берут диэтоксидихлорсилан $(C_2H_5O)_2 Si Cl_2$.

Полученные катализаторы испытывают в процессах дегидрирования пропана, изобутана, н-бутана и изопентана, осуществляемых при $50^\circ C$, атмосферном давлении, объемной скорости подачи 400 ч^{-1} в лабораторном реакторе с кипящим слоем катализатора.

Механическую прочность образцов катализатора определяют по истиранию под воздействием высокоскоростной воздушной струи, образующейся при прохождении воздуха под давлением 0,3 МПа через отверстие диаметром 0,4 мм в стеклянном аппарате высотой 1,5 м и диаметром 0,025 м. Пробу катализатора рассеивают с удалением фракции ниже 45 мкм. После обработки катализатора воздушной струей в течение 1 ч его выгружают и вновь удаляют фракции ниже 45 мкм. Индекс истирания рассчитывают по формуле:

$$И_{исх} = \frac{A}{B} \cdot 100,$$

где А -- масса истершегося и прошедшего через сито 45 мкм катализатора;

В -- исходная масса катализатора.

Результаты испытаний представлены в табл. I.

Стабильность катализатора оценивают по изменению параметров после прокаливания в токе воздуха при $800^\circ C$ в течение 600 ч.

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что использование обработки кремнийсодержащим соединением алломохромкалиевого катализатора на конечной стадии его приготовления позволяет значительно улучшить каталитические характе-

- 5 -

ристичеки, стабилност и механические свойства катализа-
тора.

Ката- лиза- тор по приме- ру	Индекс исти- рования	Дегидрирование							
		Изобутан	н-Бутан	Изопентан	Пропан	Конверсия, %	Селективность, %		
I	3,6	53,3	86,6	51,4	79,5	48,8	67,1	45,1	82,2
2	4,2	53,0	88,8	51,1	79,3	48,7	67,0	44,0	82,5
3	4,0	53,6	88,1	51,3	79,1	48,5	67,2	45,1	81,8
4	5,0	53,5	88,2	51,4	79,3	48,7	67,0	45,1	81,5
5	6,2	54,1	87,8	51,7	79,0	49,2	66,9	46,7	81,0
6	3,4	52,7	89,1	51,0	79,8	47,6	67,4	44,1	82,7
7	4,7	53,2	88,6	51,2	79,3	48,6	67,2	45,2	81,9
8 (для срав- нения)	11,8	45,0	87,2	45,1	76,0	42,9	66,2	40,1	79,0
9	3,8	53,6	88,9	51,5	79,7	48,3	67,6	45,3	82,3
10	4,3	53,8	88,7	51,6	79,4	47,9	68,0	46,3	82,5
11	5,1	53,5	88,1	51,3	79,2	48,2	67,3	45,8	81,7

яниен
-вред
ялді)

Таблица 2

Катализатор по мере	Удельная поверхность, м ² /г		Дегидрирование		Изобутан		п-Бутан	
	начальная	после прокалки	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
I	54	51	52,1 (-1,2)	89,1	50,3 (-0,8)	80	50,3 (-0,8)	80
2	53	51	52,0 (2-1)	89,3	50,1 (1)	80,1	50,1 (1)	80,1
3	52	51	52,8 (-0,8)	88,6	50,4 (-0,9)	79,8	50,4 (-0,9)	79,8
4	51	50	52,3 (-1,2)	88,9	50,3 (-1,1)	79,6	50,3 (-1,1)	79,6
5	59	53	52,8 (-1,4)	76,5	50,4 (-1,3)	79,4	50,4 (-1,3)	79,4
6	51	50	52,4 (-0,4)	89,4	50,3 (-0,7)	30,3	50,3 (-0,7)	30,3
7	53	51	52,3 (-1,0)	88,9	50,2 (-1,0)	79,8	50,2 (-1,0)	79,8
8 (для сравнения)	65	40	40 (-5,6)	87,0	40,1 (-5)	46,0	40,1 (-5)	46,0
9	55	52	52,2 (-1,4)	88,9	50,7 (-0,8)	79,9	50,7 (-0,8)	79,9
10	56	54	52,7 (-1,1)	88,7	50,2 (-1,4)	80,2	50,2 (-1,4)	80,2
11	54	51	52,3 (-1,2)	88,6	50,1 (-1,2)	79,6	50,1 (-1,2)	79,6