



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 793

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 7737-86.K
(22) Přihlášeno 27 10 86

(40) Zveřejněno 12 01 89
(45) Vydáno 20 01 92
(89) 1366200, 17 06 85, SU

(11)

(13) B1

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

(75)
Autor vynálezu

KOTELNIKOV GEORGIJ ROMANOVICH,
MICHAJLOV RUSLAN KONSTANTINOVICH, JAROSLAVL, (SU),
BUONOMO FRANKO,
IEZZI RODOLFO, MILANESE, (IT),
PATANOV VIKTOR ALEXANDROVICH, JAROSLAVL, (SU),
NOTARI BRUNO, SAN DONATO MILANESE. (IT)

(54)

Způsob výroby katalyzátoru pro dehydrogenaci parafinů
C₃ až C₅

(57) Řešení se týká katalytické chemie, zejména katalyzátoru (KT) pro dehydrogenaci parafinů C₃ až C₅ a může být použit v naftochemickém průmyslu. Pro zvýšení aktivity, pevnosti a stability KT je uváděn Al₂O₃ zprvu do roztoků sloučenin chromu a draslíku, suší se a dále se sytí roztokem sloučenin křemíku ze skupiny zahrnující alkyl /aryl/ silany, alkyl /aryl/-etoxysilany, alkyl /aryl/ halogensilany nebo etoxyhalogensilany. Vyrobený KT po ohřevu trvajícím 600 hodin při teplotě 800 °C má ve srovnání s počátečním měrným povrchem 54 a 51 m²/g při dehydrogenaci, například izobutan vykazuje konverzi 52 a 51 %, selektivitu 89,1 %. Mechanická pevnost podle indexu roztrhání je 3,4 až 6,2.

ОПИСАНИЕ ИЗОВРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 17.06.85 3911252/23-04

МКИ⁴: В 01 J 37/02, 23/26

Авторы изобретения: Г.Р. Котельников, Р.К. Михайлов (SU), Франко Вуономо,

Родолфо Йецци (IT), В.А.Патанов (SU), Бруно Нотари (IT)

Заявитель: Научно-исследовательский институт монометров для синтетического каучука (SU) и "Снампроджетти" (IT).

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ 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 1.

Готовят микрофериодальную γ -Al₂O₃ (20-150 мкм) по известной методике: распыление - осушка раствора солей алюминия или суспензии окиси алюминия, предварительно гидратированной, полученной посредством осаждения раствора соли алюминия. После сушки и прокаливании при 600°C в течение 2 ч получают γ -Al₂O₃ в виде микросфер, имеющих поверхностную площадь 280 м²/г и объем пор при радиусах 0 - 70 Å около 0,61 см³/г.

Продукт перемещают в печь с высокой температурой и обрабатывают при 1100°C в течение 24 ч в воздухе. Во время этой обработки γ -Al₂O₃ преобразуется в фазы δ , θ и κ , принимая удельную поверхность 65 м²/г с пористостью 0,22 см³/г со средним диаметром пор 2,8 мкм. Полученную таким образом окись алюминия пропитывают водным раствором CrO₃ и K₂CO₃ следующим образом: готовят 25 г раствора, содержащего 15,8 г CrO₃ и 2,22 г K₂CO₃, 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 N₂ для удаления воды пропитки, доводят до температуры окружающего воздуха и полученную окись алюминия обрабатывают Si(OC₂H₅)₄ следующим образом: со дна реактора через пористый распределитель подают N₂ 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 Si(OC₂H₅)₄, полученный растворением 7 г эфира силиката в 60 г этилового спирта.

По окончании подачи раствора, продолжая подачу N₂ снизу, начинают разогрев слоя до 550°C со скоростью нагрева 5°C/мин и при этой температуре перекрывают поток N₂, подают воздух и продолжают нагрев катализатора до 700°C, при этой температуре катализатор поддерживают в течение 1 ч.

Получают катализатор, имеющий следующий химический состав, %: Al₂O₃ 84,4; SiO₂ 2; K₂O 1,4; Cr₂O₃ 12,2. Поверхностная площадь 55-65 м²/г, пористость 0,28 см³/г, насыпная плотность 1,3 г/см³.

Пример 2. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут этилфенилдиоксисилан C₆H₅Si(OC₂H₅)Cl₂.

Пример 3. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут этилтриэтоксисилан (C₂H₅O)₂SiOC₂H₅.

Пример 4. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут тетрабензилсилан (C₆H₅CH₂)₄Si.

Пример 5. Катализатор готовят аналогично примеру 1, однако микрофериодальную γ -Al₂O₃ прокаливают в течение 24 ч на воздухе при 1000°C.

Пример 6. Катализатор готовят аналогично примеру 1, однако микрофериодальную γ -Al₂O₃ прокаливают в течение 24 ч на воздухе при 1150°C.

Пример 7. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут метилтрихлорсилан CH₃SiCl₃.

П р и м е р 8. Готовят микросфероидальную - γ Al_2O_3 по примеру 1, 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 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ подвергают термической обработке и пропитывают 25 г раствора, содержащего 15,8 г CrO_3 и 2,2 г K_2CO_3 способом, описанным в примере 1.

П р и м е р 9. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут фенилтриэтоксисилан $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

П р и м е р 10. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут триэтилбромсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}_2$.

П р и м е р 11. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но в качестве соединения кремния берут диэтоксидхлорсилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCl}_2$.

Полученные катализаторы испытывают в процессах дегидрирования пропана, изобутана и н-бутана и изопентана, осуществляемых при 50°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:

$$\text{И исх} = \frac{A}{B} \cdot 100,$$

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

В - исходная масса катализатора.

Результаты испытаний представлены в табл.1.

Стабильность катализатора оценивают по изменению параметров после прокаливания в токе воздуха при 800°C в течение 600 ч.

Результаты испытаний приведены в табл.2.

Из приведенных данных видно, что использование обработки кремнийсодержащим соединением алюмохромкалиевого катализатора на конечной стадии его приготовления позволяет значительно улучшить каталитические характеристики, стабильность и механические свойства катализатора.

Таблица 1

Ката- лизатор по приме- ру	Индекс истира- ния	Дегидрирование							
		Изобутан		н-бутан		Изопентан		Пропан	
		Конвер- сия, %	Селектив- ность, %	Конвер- сия, %	Селектив- ность, %	Конвер- сия, %	Селектив- ность, %	Конвер- сия, %	Селектив- ность, %
1	3,6	53,3	88,6	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

Таблица 2

Катали- затор по при- меру	Удельная поверх- ность, м ² /г		Дегидрирование			
			Изобутан		н-бутан	
	начальная	после про- ка- ливания	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
1	54	51	52,1 (-1,2)	89,1	50,6 (-0,8)	80
2	53	51	52,0 (2-1)	89,3	50,1 (1)	80,1
3	52	51	52,8 (-0,8)	88,6	50,4 (-0,9)	79,8
4	51	50	52,3 (-1,2)	88,9	50,3 (-1,1)	79,8
5	59	53	52,8 (-1,4)	76,5	50,4 (-1,3)	79,4
6	51	50	52,4 (-0,4)	89,4	50,3 (-0,7)	30,3
7	53	51	52,3 (-1,0)	88,9	50,2 (-1,0)	79,8
8 (для срав- нения)	65	40	40 (-5,6)	87,0	40,1 (-5)	46,0
9	55	52	52,2 (-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

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 ,A, 3446865
2. US ,A, 2991255

Р Е Ф Е Р А Т

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ $C_3 - C_5$

Изобретение касается каталитической химии, в частности приготовления катализатора (КТ) для дегидрирования парафинов $C_3 - C_5$ и может быть использовано в нефтехимической промышленности. Для повышения активности, прочности и стабильности КТ пропитку Al_2O_3 ведут сначала растворами соединений хрома и калия, сушат и затем пропитывают раствором соединения кремния, выбранного из группы, включающей алкил (арил) силаны, алкил (арил)-этоксисиланы, алкил (арил) галогенсиланы или этоксигалогенсиланы. Полученный КТ после прокаливания 600 ч при $800^\circ C$ имеет в сравнении с начальной удельной поверхностью 54 и 51 m^2/g при дегидрировании, например, изобутана показывает конверсию 52 и 51%, селективность 89,1%. Механическая прочность по индексу истирания составляет 3,4-6,2. 2 табл.

PŘEDMĚT

VYNÁLEZU

Způsob výroby katalyzátoru pro dehydrogenaci parafinů C_3 až C_5 zahrnující kysličník hlinitý, prosycený roztoky sloučenin draslíku, křemíku a chromu, sušení a ohřev, vyznačující se tím, že kysličník hlinitý se nejprve ohřeje při 1000 až 1150 °C, prosytí se zprvu roztoky sloučenin chromu a draslíku, suší se a dále prosycuje roztokem sloučeniny křemíku, vybrané ze skupiny zahrnující akryl /aryl/silany, alkyl/aryl/-etoxysilany, alkyl /aryl/halogensilany nebo etoxyhalogensilany.