



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 116 830** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **B 01 J 23/86, C 07 C 15/46// (B 01 J 23/86, 103:10, 101:42, 101:50, 103:12, 103:18)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97106538/04, 18.04.1997

(46) Дата публикации: 10.08.1998

(56) Ссылки: Котельников Г.Р. и др. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. RU, патент, 1608917, кл. В 01 J 23/86, 1996.

(71) Заявитель:

Открытое акционерное общество  
Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"

(72) Изобретатель: Котельников Г.Р.,  
Кужин А.В., Шишкин А.Н., Качалов  
Д.В., Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Вижняев В.И.

(73) Патентообладатель:

Открытое акционерное общество  
Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Катализатор для дегидрирования олефиновых углеводородов содержит следующие компоненты, мас. %: оксид калия 10 - 20; оксид рубидия или оксид цезия 0,1 - 5,0; оксид кремния 0,5 - 1,2; оксид хрома 2,0 - 5,0; диоксид циркония 1,0 - 3,0; оксид

алюминия 0,1 - 5,0; оксид магния и/или оксид кальция 1,0 - 10,0; оксид меди 0,05 - 2,0; оксид железа остальное. Указанный состав позволяет повысить активность и избирательность катализатора и его прочность. 2 табл.

RU 2 1 1 6 8 3 0 C 1

RU 2 1 1 6 8 3 0 C 1



(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 116 830**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **B 01 J 23/86, C 07 C**

**15/46// (B 01 J 23/86, 103:10,  
101:42, 101:50, 103:12, 103:18)**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97106538/04, 18.04.1997

(46) Date of publication: 10.08.1998

(71) Applicant:

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo  
Nauchno-issledovatel'skij institut "Jarsintez"

(72) Inventor: Kotel'nikov G.R.,

Kuzhin A.V., Shishkin A.N., Kachalov  
D.V., Rakhimov R.Kh., Kutuzov P.I., Vizhnjaev  
V.I.

(73) Proprietor:

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo  
Nauchno-issledovatel'skij institut "Jarsintez"

(54) **CATALYST FOR DEHYDROGENATION OF OLEFIN CARBOHYDRATES**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry; catalytic chemistry; dehydrogenation of olefin carbohydrates. SUBSTANCE: catalyst for dehydrogenation of olefin carbohydrates comprises, mas. %: potassium oxide, 10-20 ; rubidium oxide or cesium oxide, 0.1-5.0;

silicium oxide, 0.5-1.2; chromium oxide, 2.0-5.0; zirconium dioxide, 1.0-3.0; aluminium oxide, 0.1-5.0; magnesium oxide and/or potassium oxide, 1.0-10.0; copper, 0.05-2.0; iron, the balance. EFFECT: increased activity of composition. 2 tbl

RU 2 1 1 6 8 3 0 C 1

RU 2 1 1 6 8 3 0 C 1

Изобретение относится к области производства катализаторов, а именно к производству катализаторов для процессов дегидрирования олефиновых углеводородов.

Известен катализатор для дегидрирования олефиновых углеводородов, содержащий, мас. %:

$Fe_2O_3$  - 55

$K_2CO_3$  - 35

$Cr_2O_3$  - 3

$Al_2O_3 + SiO_2$  - 7

(Котельников Г.Р., Струнникова Л.В., Патанов В.А., Арапова И.П. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978).

Конверсия бутиленов на этом катализаторе составляет 28 - 30% при избирательности 81 - 82%.

Наиболее близким к предлагаемому является катализатор для дегидрирования олефиновых углеводородов, имеющий в пересчете на оксиды следующий состав, мас. %:

Оксид калия - 10 - 20

Оксид рубидия или цезия - 0,1 - 5,0

Оксид кремния - 0,5 - 1,2

Оксид хрома - 2,0 - 5,0

Диоксид циркония - 1,0 - 3,0

Оксид алюминия - 0,1 - 5,0

Оксид железа - Остальное

(патент РФ N 1608917 от 20.09.88, опубл. Б.И. N 25, 1996, В 01 J 23/86, С 07 С 5/333).

Данный катализатор дает в реакции дегидрирования изоамиленов выход изопрена 38,0 - 39,6 мас. % при избирательности 86,2 - 88,2%. В реакции дегидрирования n-бутиленов - 32,5% и 83% соответственно. Такие показатели являются недостаточными для эффективного использования в промышленном процессе. Кроме того известный катализатор обладает низкой механической прочностью.

Опытно-промышленные испытания этого катализатора показали, что прочность гранул является определяющей в сохранении длительного срока его эксплуатации. Так, имея начальную прочность 100 - 130 н/см<sup>2</sup>, катализатор после 1000 ч работы в процессе дегидрирования имел прочность 60 - 70 н/см<sup>2</sup>. Снижение прочности в процессе эксплуатации приводит к ухудшению распределения газо-сырьевого потока по слою катализатора и увеличению давления в реакторе, что снижает эффективность работы катализатора в промышленности и срок его службы.

Задачей, решаемой настоящим изобретением является повышение активности, избирательности и механической прочности катализатора.

Предлагается катализатор для дегидрирования олефиновых углеводородов, содержащий оксид железа, оксид калия, оксид рубидия или оксид цезия, оксид кремния, оксид хрома, диоксид циркония, оксид алюминия, оксид магния и/или оксид кальция и оксид меди при следующем содержании компонентов, мас. %:

Оксид калия - 10 - 20

Оксид рубидия или оксид цезия - 0,1 - 5,0

Оксид кремния - 0,5 - 1,2

Оксид хрома - 2,0 - 5,0

Диоксид циркония - 1,0 - 3,0

Оксид алюминия - 0,1 - 5,0

Оксид магния и/или оксид кальция - 1,0 - 10

Оксид меди - 0,05 - 2,0

Оксид железа - Остальное

Отличительным от прототипа признаком является дополнительное содержание оксида магния и/или оксида кальция и оксида меди в указанных количествах.

Использование в новом катализаторе заявляемого сечения компонентов в определенном количестве позволяет повысить активность и избирательность катализатора. Кроме того, катализатор нового состава обладает значительно более высокой прочностью. По сравнению с прототипом она увеличивается в 1,4 - 2,5 раза.

Предлагаемый катализатор готовят путем смешения оксидов железа, хрома, циркония, алюминия, меди, магния и/или кальция или легкоразлагающихся до оксида соединений этих элементов с последующей пропиткой смеси сухих компонентов раствором щелочных промоторов, содержащим растворимые соединения калия, рубидия или цезия и силиката калия. Образующую пластичную катализаторную массу формуют, сушат и прокалывают.

Пример 1. Катализатор готовят смешением 79,5 г гидратированного оксида железа с 3,5 г зеленого оксида хрома, 1,0 г диоксида циркония, 5,2 г переосажденного гидроксида алюминия, 7,5 г основного карбоната магния и 0,5 г оксида меди. Смесь сухих компонентов перемешивают 1 ч до равномерного распределения компонентов; после чего смесь пропитывают 2,5 мл раствора щелочных промоторов с суммарной концентрацией 850 г/л и соотношением оксид калия : оксид рубидия : диоксид кремния = 12:2:1. После пропитки смесь перемешивают еще 1,5 ч до получения пластичной пасты; затем ее формуют экструзией в "червяк", сушат при температуре 120° и прокалывают при 650°. Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %:

Оксид калия - 15

Оксид цезия - 2,6

Оксид кремния - 1,2

Оксид хрома - 3,5

Диоксид циркония - 1,0

Оксид алюминия - 2,6

Оксид магния - 5,0

Оксид меди - 0,5

Оксид железа - 68,6

Пример 2. Катализатор получают по технологии, описанной в примере 1, но для приготовления используют 82,5 г оксида железа, 2,0 г оксида хрома, 2,0 г диоксида циркония, 5,4 г переосажденного гидроксида алюминия, 2,5 г карбоната магния, 1 г оксида меди, 30,8 г карбоната калия, 0,15 карбоната цезия и 0,9 г силиката калия.

Катализатор имеет следующий состав, мас. %:

Оксид калия - 20,0

Оксид цезия - 0,1

Оксид кремния - 0,5

Оксид хрома - 2,0

Диоксид циркония - 2,0

Оксид алюминия - 5,0

Оксид магния - 1,0

Оксид меди - 1,0

Оксид железа - 68,4

Пример 3. Катализатор готовят как в

примере 1, но для приготовления используют 69 г предварительно прокаленного при 600 °С железооксидного пигмента с удельной поверхностью, 10 м<sup>2</sup>/г, 5 г оксида хрома, 1 г диоксида циркония, 0,5 г оксида алюминия, полученного термохимической активацией (продукт ТХА), 15 г основного гидроксида магния, 2 г оксида меди. Для пропитки используют 28 мл раствора щелочных промоторов, содержащего 15,4 г карбоната калия, 7,9 г азотнокислого рубидия и 1,4 г силиката калия.

Полученный таким способом катализатор имеет состав, мас. %:

Оксид калия - 10,0  
Оксид рубидия - 5,0  
Оксид кремния - 0,85  
Оксид хрома - 5,0  
Диоксид циркония - 1,0  
Оксид алюминия - 0,1  
Оксид магния - 10,0  
Оксид меди - 2,0  
Оксид железа - 66,05

Пример 4. Катализатор готовят как в примере 1, но для приготовления используют 72,3 г оксида железа, полученного терморазложением свежесажженного карбоната железа, 3,5 г оксида хрома, 3 г диоксида циркония, 5,6 г продукта ТХА, 1,4 г гидроксида магния, 0,65 г оксида меди; смесь сухих ингредиентов пропитывают раствором, содержащим 23,2 г карбоната калия, 5,4 г карбоната рубидия и 3,6 г силиката калия. Катализатор после прокаливания имеет состав, мас. %:

Оксид калия - 15,0  
Оксид рубидия - 2,6  
Оксид кремния - 1,2  
Оксид хрома - 3,5  
Диоксид циркония - 3,0  
Оксид алюминия - 5,0  
Оксид магния - 1,0  
Оксид меди - 0,65  
Оксид железа - 68,65

Пример 5. Катализатор готовят как в примере 1, однако вместо оксида магния он содержит оксид кальция и имеет следующий состав, мас. %:

Оксид калия - 15,0  
Оксид цезия - 2,6  
Оксид кремния - 1,2  
Оксид хрома - 3,5  
Диоксид циркония - 1,0  
Оксид алюминия - 2,6  
Оксид кальция - 5,0  
Оксид меди - 0,5  
Оксид железа - 68,6

Пример 6. Катализатор готовят как в примере 1, но для приготовления используют 81,1 г желтого железооксидного пигмента, 3,5 г оксида хрома, 1,0 г диоксида циркония, 5,2 г переосажденного гидроксида алюминия, 0,5 г оксида меди, 6,3 г карбоната магния и 5,4

г карбоната кальция. Смесь пропитывают раствором, содержащим 23,1 г карбоната калия, 0,15 г карбоната цезия и 3,6 г силиката калия. Катализатор имеет следующий состав, мас. %:

Оксид калия - 15,0  
Оксид цезия - 0,1  
Оксид кремния - 1,2  
Оксид хрома - 3,5  
Диоксид циркония - 1,0  
Оксид алюминия - 2,6  
Оксид кальция - 3,0  
Оксид магния - 3,0  
Оксид меди - 0,5  
Оксид железа - 70,1

Пример 7. Каталитическую активность катализаторов, приготовленных по примерам 1 - 6, определяют в изотермическом реакторе на неподвижном слое катализатора. Объем загружаемого катализатора 20 см<sup>3</sup>, размер гранул 2,5x3,0 мм. Испытание катализатора проводят при 600 °С, объемной скорости подачи изоамиленов 1,0<sup>-1</sup> ч, (по жидкости), разбавлении водяным паром в молярном отношении углеводород: водяной пар = 1:10,0 - 15,0. Метод определения механической прочности основан на определении усилия, которое необходимо приложить к грануле (l = 4 мм, φ = 4 мм) для ее разрушения по образующей боковой поверхности. Результаты активности, прочности катализаторов приведены в табл. 1.

Пример 8. Катализаторы, приготовленные согласно примерам 2, 5 и 6 испытывают в реакции дегидрирования н-бутиленов при 620 °С, объемной скорости сырья (по газу) 600<sup>-1</sup> ч, разбавлении водяным паром в молярном отношении углеводород : водяной пар 1:13.

Результаты испытаний катализаторов приведены в табл. 2.

#### Формула изобретения:

Катализатор для дегидрирования олефиновых углеводородов, включающий оксид железа, оксид калия, оксид рубидия или оксид цезия, оксид кремния, оксид хрома, диоксид циркония и оксид алюминия, отличающийся тем, что он дополнительно содержит оксид магния и/или оксид кальция и оксид меди при следующем содержании компонентов, мас. %:

Оксид калия - 10,0 - 20,0  
рубидия или цезия - 0,1 - 5,0  
кремния - 0,5 - 1,7  
хрома - 2,0 - 5,0  
Диоксид циркония - 1,0 - 3,0  
Оксид алюминия - 0,1 - 5,0  
магния и/или оксид кальция - 1,0 - 10,0  
меди - 0,05 - 2,0  
железа - Остальное

Таблица 1

Катализатор	Выход изопрена на пропущенные изоамилены, мас. %	Избирательность, %	Прочность гранул на раздавливание, н/см <sup>2</sup>
По примеру 1	42,5	87,6	225
По примеру 2	40,0	90,3	180
По примеру 3	44,1	87,0	230
По примеру 4	43,6	87,4	188
По примеру 5	40,1	90,0	295
По примеру 6	39,5	90,6	340
Прототип (Пат. РФ № 1608917)	39,6	86,2	125

Таблица 2

Катализатор	Углеводород	Выход бутадиена на пропущенные н-бутилены, мас%	Избирательность, мас. %
По примеру 2	н-бутилены	33,6	83,1
- " - 5	- " -	33,0	83,0
- " - 6	- " -	32,9	83,8

RU 2 1 1 6 8 3 0 C 1

RU 2 1 1 6 8 3 0 C 1