

Настоящее изобретение относится к области производства катализаторов, а именно к производству катализаторов для процессов дегидрирования 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 Р 3442636.1, ФРГ, № 3442536 от 22.11.1984, РЖХ 1987 года, № 8, реф. Л 215П, МКИ В0123/76, 007, С15/46).

Известен также катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов, содержащий (% мас.):

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

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

Наиболее близкие к предлагаемому является катализатор для дегидрирования алкилароматических 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 или неодима	0,05-1,0;
оксид железа	остальное,

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

Недостатком всех вышеперечисленных катализаторов 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 массовом разбавлении водяным паром в соотношении 1:2, обеспечивает конверсию этилбензола 76,1-79,1% при избирательности 91,5-92,7%, а в реакции дегидрирования изопропилбензола в альфаметилстирол при T=560-580°C, скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹, массовом разбавлении водяным 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 дополнительных соединений.

Предлагается катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов, включающий 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 формуют 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. Катализаторную массу перемешивают в течение 1,5 часов до получения однородной пасты, затем формуют 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

Активность	Селективность	94,1	94,3	94,4	96,2	87,4	48,0
	Конверсия	82,1	82,1	81,6	77,8	76,4	41,1
Углеводород		Этилбензол	Этилбензол	Этилбензол	Изопропилбензол	Этилтолуол	Диэтилбензол
Состав катализатора, % мас.	Оксид железа	60,5	55,25	55,45	56,15	54,15	60,8
	Оксид кремния	1,5	0,5	1,0	0,5	5,0	1,0

42788

	Оксид кальция	-	-	10,0	-	-	2,0
	Оксид магния	2,0	5,0	-	4,0	0,5	3,0
	Оксид лантана	1,0	0,7	-	0,9	0,3	0,5
	Оксид неодима	-	-	0,05	0,05	-	-
	Оксид хрома	0,5	3,5	1,0	3,0	1,5	5,0
	Портланд-цемент	5,0	7,0	5,0	7,0	10,0	7,0
	Оксид церия	8,0	2,0	4,0	4,5	4,5	1,0
	Оксид молибдена	1,5	0,5	5,0	1,0	1,5	0,5
	Оксид цезия	-	0,05	5,0	-	-	1,0
	Оксид рубидия	1,5	-	-	0,5	0,05	-
	Карбонат кальция	18,0	25	13,0	21,5	21,0	17
	Диоксид циркония	0,5	2,5	0,5	0,8	1,5	1,2
№№ пп		1	2	3	4	5	6