

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036822**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.23

(21) Номер заявки
201891389

(22) Дата подачи заявки
2016.12.08

(51) Int. Cl. **B01J 23/83** (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ДЕГИДРИРОВАНИЯ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

(31) **2015-242207**

(32) **2015.12.11**

(33) **JP**

(43) **2018.11.30**

(86) **PCT/JP2016/086489**

(87) **WO 2017/099161 2017.06.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КЛАРИАНТ КАТАЛИСТС
(ДЖЭПЭН) К.К. (JP)**

(72) Изобретатель:
**Кодакари Нобуаки, Хирахара Синия,
Курагути Юма, Кусаба Такаси (JP)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2010052792
JP-A-10510750
JP-B2-311812
CN-A-102040463
CN-A-102371161**

(57) Изобретение решает задачу получения катализатора, который является высокоактивным при дегидрировании алкилароматических углеводородов в присутствии водяного пара не только в высокотемпературном диапазоне (например, 600-650°C), который соответствует входам в слой катализатора устройств производства СМ, но также и в низкотемпературном диапазоне (например, ниже 600°C), который соответствует выходам из слоя катализатора, где температура падает из-за эндотермической реакции. Указанная задача решается с помощью катализатора, который предназначен для использования при дегидрировании алкилароматических углеводородов, причем катализатор содержит железо (Fe), калий (K) и церий (Ce), а также включает в себя по меньшей мере один редкоземельный элемент, отличный от церия, причем редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и в указанном катализаторе железо содержится в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe₂O₃, калий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на K₂O, церий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на CeO₂, и редкоземельный элемент содержится в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента относительно 100 мас.% общего количества катализатора. Также предложены способ получения указанного катализатора и способ дегидрирования алкилароматического соединения с его использованием.

B1

036822

036822

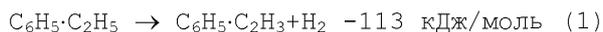
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к катализатору для использования в способе получения алкенилароматического соединения за счет реакции дегидрирования путем контактирования алкилароматического соединения, разбавленного водяным паром, с катализатором, а также к способу получения катализатора и к способу дегидрирования с его использованием.

Уровень техники изобретения

Мономер стирола (СМ) в качестве алкенилароматического соединения обычно получают путем дегидрирования этилбензола, причем данное производство увеличивается из года в год благодаря использованию указанного СМ в качестве сырьевого мономера для синтетических каучуков, АБС-пластика, полистирола и т.д. Реакция дегидрирования этилбензола представляет собой эндотермическую реакцию, сопровождающуюся увеличением объема, представленную формулой реакции (1) ниже, и обычно осуществляется в форме смеси газообразного этилбензола и водяного пара (пара) при повышенной температуре.



Как правило, процесс осуществляется при температуре на входе в слой катализатора, поддерживаемой на уровне 600-650°C, хотя температура зависит от реактора и условий реакции.

Такой способ получения стирольного мономера стал технически осуществим благодаря обнаружению того, что катализаторы на основе оксида железа-оксида калия (Fe-K катализаторы) менее подвержены отравлению паром и стабильно сохраняют высокие рабочие характеристики. Однако катализатор должен иметь более широкий спектр рабочих характеристик в соответствии с растущими потребностями, указанными выше.

Ниже приводятся примеры важных требований к рабочим характеристикам катализатора для дегидрирования этилбензола:

- 1) как можно более низкая рабочая температура;
- 2) высокий выход стирола;
- 3) низкая степень дезактивации катализатора вследствие, например, отложения углерода;
- 4) формованный продукт катализатора, имеющий достаточную механическую прочность, чтобы выдерживать напряжение во время реакции; и
- 5) низкая стоимость производства.

Выход продукции стирола рассчитывают как произведение конверсии и селективности.

Описанный выше Fe-K катализатор отличается тем, что он соответствует требованиям к рабочим характеристикам: 1) максимально низкие рабочие температуры и 2) высокий выход стирола; а также широко известно, что сложный оксид (KFeO₂), образующийся в результате взаимодействия Fe-K, выступающий в качестве активного соединения, обеспечивает такие свойства. Что касается снижения активности вследствие отложения углерода применительно к 3), считается, что оксид калия сохраняет активность за счет облегчения реакций конверсии водяного газа, протекающих между углеродсодержащим веществом, отложенным на поверхности катализатора, и водяным паром. Были предприняты попытки добавить в систему Fe-K дополнительный элемент для дальнейшего повышения рабочих характеристик применительно к пунктам 1) и 2) выше, и, например, добавление такого элемента, как Се, Мо, Са, Mg, Cr или аналогичного, в систему Fe-K считается предпочтительным для повышения активности (патентный документ 1). Кроме того, были предприняты попытки усовершенствования способа получения катализатора, например, улучшения способа допирования третьего и четвертого компонентов, добавляемых к оксиду железа для повышения селективности катализатора до максимально возможного уровня (патентный документ 2).

Когда катализатор формуют в гранулы или тому подобное и далее помещают в реакционную установку, гранулы деформируются высокими температурами/высоким давлением, воздействующими на катализатор в ходе реакции, и препятствуют протеканию реакционного газа или тому подобное, что в самом худшем случае приводит к приостановке работы. Известно, что для получения механической прочности, необходимой для выдерживания напряжения, особенно предпочтительно использование гидроксокарбоната церия или смеси гидроксокарбоната церия и карбоната церия в качестве сырья церия (патентный документ 3).

По описанной выше причине разработка материала катализатора проводилась ранее с акцентом на систему Fe-K-Се, и дальнейшее улучшение было достигнуто за счет добавления таких элементов, как Мо и Са, как описано выше, и, в результате, система Fe-K-Се стала широко использоваться в процессе производства стирола. Тем не менее, на рынке постоянно требуется все более низкая стоимость, а также экологичность, и, следовательно, необходимы очередные усовершенствованные катализаторы. Одной из целей такого усовершенствования является достижение дальнейшего снижения энергопотребления и более высокого выхода, исходя из вышеприведенных пунктов 1) и 2), без ущерба для 3) и 4).

В связи с тем, что дегидрирование этилбензола является эндотермической реакцией, существует высокая потребность в характеристике 1). Причина этого заключается в том, что температура на выходе слоя катализатора в действующем реакторе получения стирола оказывается ниже температуры на входе

приблизительно на 50-100°C, хотя разница зависит от условий реакции, и, таким образом, поддержание высокой активности не только при температуре на входе слоя катализатора (например, 600-650°C), но также и при более низкой температуре на выходе слоя катализатора (например, менее 600°C) приводит к высокому выходу для реактора в целом.

В патентном документе 2 повышенный выход достигается за счет повышения селективности путем добавления третьего и четвертого элементов. Однако не приведено никаких ссылок на активность в низкотемпературной области, ожидаемую на выходе из реактора, и в примерах температура реакции является довольно высокой для достижения конверсии 70%, и активность при низких температурах не ясна. Таким образом, не понятно, является ли выход по всему действующему реактору высоким.

В качестве еще одного примера попыток усовершенствовать рабочие характеристики катализатора путем добавления в него третьего и четвертого элементов, в патентном документе 4 показано, что добавление менее 300 ч./млн Ti в Fe-K-Se материал предотвращает дезактивацию катализатора, и это позволяет достичь конверсии при меньшем увеличении температуры реакции. Однако даже в патентном документе 4 не приведено никаких ссылок на активность в низкотемпературной области, ожидаемую на выходе из реактора, и в примерах температура реакции является довольно высокой для достижения конверсии 70%, и активность при низких температурах не ясна.

Даже в том случае, когда установлено, что добавление третьего и четвертого элементов, как показано в патентном документе 2 и патентном документе 4, приводит к повышению активности, другие свойства, например механическая прочность катализатора, могут ухудшаться в зависимости от типа и количества добавляемого элемента, и на практике необходимы адекватные меры предосторожности для повышения выхода.

Хотя катализаторы дегидрирования этилбензола, которые вызывают меньшее количество отложенный углерода в реакции и обеспечивают высокий выход в высокотемпературной области, были предложены ранее, как описано выше, пока еще не предложен катализатор, проявляющий высокую активность даже в низкотемпературной области, соответствующей температуре на выходе слоя катализатора в действующем реакторе, и обеспечивающий высокий выход для реактора в целом.

Перечень ссылок

Патентные документы:

патентный документ 1: US 5023225 B;

патентный документ 2: JP 4259612 B;

патентный документ 3: JP 5096751 B;

патентный документ 4: JP 5102 62 6 B.

Сущность изобретения

Техническая проблема

Задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить катализатор, который является высокоактивным в реакции дегидрирования алкилароматического углеводорода в присутствии пара не только в высокотемпературных областях (например, 600-650°C), как на входе в слой катализатора в устройстве для получения СМ, но также и в низкотемпературных областях (например, ниже 600°C), как на выходе из слоя катализатора, где температура уменьшается в результате эндотермической реакции; способ получения катализатора; и способ дегидрирования с использованием катализатора.

Другая задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить катализатор, который подвергается меньшему снижению активности даже после длительного непрерывного использования для дегидрирования и, соответственно, обеспечивает высокий выход в реакции; и способ получения катализатора.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить катализатор, дающий меньший разброс в выходе реакции, даже если температура в реакционной установке изменяется при реакции дегидрирования алкилароматического углеводорода.

Еще одна задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить катализатор, имеющий более высокие каталитические характеристики, чем обычные гранулы катализаторов дегидрирования, без уменьшения механической прочности.

Другие задачи настоящего изобретения будут понятны из следующего ниже описания.

Решение проблемы

Принимая во внимание описанные выше обстоятельства, авторы изобретения провели тщательное исследование для преодоления недостатков известного уровня техники и в результате получили следующие рекомендации и результаты в качестве возможных решений проблемы настоящего изобретения.

(1) Для того, чтобы найти катализатор, который проявляет высокую активность даже в низкотемпературных областях, при сохранении высокой селективности и физической прочности, был проведен поиск четвертого элемента-компонента с акцентом на систему Fe-K-Se.

(2) Авторы изобретения проводили поиск такого четвертого элемента в отношении элементов, приведенных в качестве примеров в таких документах, как патентные документы 2 и 4, а также описанных в других документах. В методике исследования температуру реакции изменяли целенаправленно и выход

измеряли. Кроме того, в дальнейшем также был проведен поиск элемента, который не подвергается снижению активности даже после воздействия постоянной температуры в течение длительного периода времени.

(3) Результат показал, что существует несколько элементов, которые подвергаются повышению активности в высокотемпературных областях, такие как Са и Мо, описанные в патентном документе 1, как указано выше. Однако было чрезвычайно трудно обнаружить элемент, обеспечивающий высокую активность даже в низкотемпературных областях (например, ниже 600°C).

(4) В такой ситуации авторы изобретения сосредоточили внимание на элементах, которые считаются предпочтительными для повышения активности в патентном документе 2 или патентном документе 4, и каждый из элементов добавляли в систему Fe-K-Ce для оценки. Неожиданно было обнаружено, что, среди многих таких элементов, добавление редкоземельного элемента (отличного от Ce) дает катализатор, имеющий высокую активность даже в низкотемпературных областях. Было также обнаружено, что добавление редкоземельного элемента не ухудшает селективности.

(5) Кроме того, было обнаружено, что среди редкоземельных элементов Y, Dy и La являются предпочтительными, в частности Y и Dy.

(6) Было установлено, что полученный таким образом катализатор дегидрирования оказывается лучше по всем факторам повышения активности, связанным с началом реакции, пиковым значением активности и сохранением активности после продолжительного времени реакции, чем традиционные Fe-K-Ce катализаторы, и кроме того, было обнаружено, что катализатор дегидрирования обладает замечательным эффектом обеспечения чрезвычайно высокого выхода в результате его высокой активности в низкотемпературных областях. Вследствие этого, авторами было разработано настоящее изобретение.

Причина повышения активности, в частности в низкотемпературных областях, а также в высокотемпературных областях, за счет дополнительного включения в Fe-K-Ce катализатор редкоземельного элемента, отличного от Ce, не ясна. В частности, явление повышения активности в низкотемпературных областях позволяет предположить, что разница между активностью в высокотемпературных областях и активностью в низкотемпературных областях является небольшой. Рассматривая конверсию в качестве скорости реакции, следует понимать, что степень ее температурной зависимости соответствует величине энергии активации. Ожидается, что понижение степени температурной зависимости при достижении высокой активности в реакции за счет использования редкоземельного элемента будет соответствовать увеличению частотного фактора в уравнении Аррениуса для скорости реакции.

Благодаря описанному выше способу авторы настоящего изобретения осуществили следующее изобретение.

1. Катализатор дегидрирования алкилароматического соединения, содержащий железо (Fe), калий (K) и церий (Ce), и по меньшей мере один редкоземельный элемент, отличный от церия, в котором редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и в котором железо содержится в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe₂O₃, калий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на K₂O, церий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на CeO₂ и редкоземельный элемент содержится в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

2. Катализатор по п.1, в котором редкоземельный элемент является иттрием (Y).

3. Катализатор по п.1, в котором редкоземельный элемент является диспрозием (Dy).

4. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий элемент группы 2 и/или элемент группы 6.

5. Катализатор по п.4, содержащий элемент группы 2 и элемент группы 6, при этом количество элемента группы 2 составляет 0,3-10 мас.% в расчете на оксид элемента группы 2 относительно 100 мас.% общего количества катализатора и количество элемента группы 6 составляет 0,1-10 мас.% в расчете на оксид элемента группы 6 относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

6. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий щелочной металл, отличный от калия.

7. Катализатор по п.4, в котором элемент группы 2 является кальцием (Ca) и элемент группы 6 является молибденом (Mo).

8. Катализатор по п.6, в котором щелочной металл, отличный от калия, является натрием (Na).

9. Катализатор по п.6, в котором щелочной металл содержится в количестве 0,001-15 мас.% в расчете на оксид щелочного металла относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

10. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий благородный металл в количестве 0,1-200 ч./млн по массе, где благородный металл выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, иридия, родия, платины, палладия, серебра и золота.

11. Катализатор по п.10, в котором благородный металл выбран из группы, состоящей из платины и палладия.

12. Способ получения алкилароматического соединения, включающий стадию контактирования алкилароматического соединения с водяным паром в присутствии катализатора по п.1.

13. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при массовом отношении H₂O/алкилароматическое соединение 0,5-1,5.

14. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным па-

ром при температуре на входе 600-650°C и температуре на выходе ниже 600°C.

15. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при давлении от 5 гПа до давления окружающей среды и при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) от 0,3 до 1,5.

16. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение является этилбензолом, а алкенилароматическое соединение является стиролом.

17. Способ получения катализатора дегидрирования алкилароматического соединения, включающий стадии:

(i) смешивания сырья для катализатора с водой в количестве, достаточном для образования экструдированной смеси, с получением экструдированной смеси;

(ii) формования экструдированной смеси, полученной на стадии (i), в гранулу; и

(iii) сушки и последующего прокаливания гранулы, полученной на стадии (ii), с получением готового катализатора,

при этом сырье для катализатора содержит соединение железа, соединение калия, соединение церия и соединение редкоземельного элемента, отличного от церия, и где редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и где катализатор содержит железо в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe_2O_3 , калий в количестве 1-50 мас.% в расчете на K_2O , церий в количестве 1-50 мас.% в расчете на CeO_2 и редкоземельный элемент в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

Кроме того, настоящее изобретение охватывает следующие варианты осуществления.

1. Катализатор дегидрирования алкилароматического соединения, содержащий железо (Fe), калий (K) и церий (Ce), и по меньшей мере один редкоземельный элемент, отличный от церия, в котором редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и в котором железо содержится в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe_2O_3 , калий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на K_2O , церий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на CeO_2 и редкоземельный элемент содержится в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента, относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

2. Катализатор по п.1, в котором редкоземельный элемент является иттрием (Y).

3. Катализатор по п.1, в котором редкоземельный элемент является диспрозием (Dy).

4. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий элемент группы 2 и/или элемент группы 6.

5. Катализатор по п.4, содержащий элемент группы 2 и элемент группы 6, при этом количество элемента группы 2 составляет 0,3-10 мас.% в расчете на оксид элемента группы 2 относительно 100 мас.% общего количества катализатора и количество элемента группы 6 составляет 0,1-10 мас.% в расчете на оксид элемента группы 6 относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

6. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий щелочной металл, отличный от калия.

7. Катализатор по п.4, в котором элемент группы 2 является кальцием (Ca) и элемент группы 6 является молибденом (Mo).

8. Катализатор по п.6, в котором щелочной металл, отличный от калия, является натрием (Na).

9. Катализатор по п.6, в котором щелочной металл содержится в количестве 0,001-15 мас.% в расчете на оксид щелочного металла относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

10. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий благородный металл в количестве 0,1-200 ч./млн по массе, где благородный металл выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, иридия, родия, платины, палладия, серебра и золота.

11. Катализатор по п.10, в котором благородный металл выбран из группы, состоящей из платины и палладия.

12. Катализатор по любому из приведенных выше пп.1-11, используемый для дегидрирования алкилароматического соединения, причем дегидрирование алкилароматического соединения осуществляется путем контактирования алкилароматического соединения с водяным паром при массовом отношении H_2O /алкилароматическое соединение от 0,5 до 1,5 при температуре на входе 600-650°C и температуре на выходе ниже 600°C.

13. Способ получения алкенилароматического соединения, включающий стадию контактирования алкилароматического соединения с водяным паром в присутствии катализатора по п.1.

14. Способ по п.13, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при массовом отношении H_2O /алкилароматическое соединение 0,5-1,5.

15. Способ по п.13, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при температуре на входе 600-650°C и температуре на выходе ниже 600°C.

16. Способ по п.13, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при давлении от 5 гПа до давления окружающей среды и при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) от 0,3 до 1,5.

17. Способ по п.13, в котором алкилароматическое соединение является этилбензолом, а алкенилароматическое соединение является стиролом.

18. Способ получения катализатора дегидрирования алкилароматического соединения, включающий стадии:

- (i) смешивания сырья для катализатора с водой в количестве, достаточном для образования экструдированной смеси, с получением экструдированной смеси;
- (ii) формования экструдированной смеси, полученной на стадии (i), в гранулу; и
- (iii) сушки и последующего прокаливания гранулы, полученной на стадии (ii), с получением готового катализатора,

при этом сырье для катализатора содержит соединение железа, соединение калия, соединение церия и соединение редкоземельного элемента, отличного от церия, и где редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и где катализатор содержит железо в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe_2O_3 , калий в количестве 1-50 мас.% в расчете на K_2O , церий в количестве 1-50 мас.% в расчете на SeO_2 и редкоземельный элемент в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента, относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

Краткое описание чертежей

На чертеже 1 показаны изменения в конверсии ЭБ в зависимости от времени реакции для катализаторов в сравнительных примерах 3-6 и катализаторов в примере 2 и сравнительном примере 2.

Описание изобретения

Далее следует подробное описание настоящего изобретения.

Катализатор дегидрирования алкилароматического соединения (катализатор для дегидрирования алкильной группы в алкилароматическом соединении) по настоящему изобретению содержит железо. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может содержать железо в форме соединения железа, например, оксида или сложного оксида железа. В данном случае термин "сложный оксид" относится к оксиду, содержащему два или более некислородных атома в структуре соответствующего оксида.

Катализатор может содержать железо в количестве 30-90 мас.%, предпочтительно в количестве 40-85 мас.%, более предпочтительно в количестве 50-80 мас.%, например, в количестве 60-80 мас.% или 70-80 мас.% в расчете на Fe_2O_3 относительно общей массы катализатора.

В качестве сырья железа (т.е. источника железа) может использоваться такое соединение железа, как оксид железа, а также могут использоваться феррит калия (сложный оксид железа и калия) и феррит натрия (сложный оксид железа и натрия) и тому подобное, но оксид железа является предпочтительным.

В качестве оксида железа, используемого в настоящем изобретении, могут использоваться различные формы оксида железа, такие как красный, желтый, коричневый и черный оксиды железа. Однако красный оксид железа (гематит, Fe_2O_3) является предпочтительным и несколько типов оксида железа могут использоваться в смеси друг с другом, как, например, желтый оксид железа (гетит, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) и красный оксид железа, используемые в смеси друг с другом. Сырьем железа может быть, например, красный оксид железа или желтый оксид железа в качестве соединения-предшественника красного оксида железа.

Катализатор содержит калий. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может содержать калий в форме соединения калия, например, оксида или сложного оксида калия.

Катализатор может содержать калий в количестве 1-50 мас.%, предпочтительно в количестве 5-30 мас.%, более предпочтительно в количестве 10-20 мас.%, например, в количестве 10-15 мас.% в расчете на K_2O относительно общей массы катализатора.

В качестве сырья калия (т.е. источника калия) может использоваться любое соединение, которое дает соединение калия (например, оксид или сложный оксид калия) после прокаливания. Однако предпочтительны соединения, которые не оставляют компонента, обладающего отравляющим действием на катализатор. Как правило, используются гидроксид калия, карбонат калия или тому подобное.

В качестве используемого сырья предпочтительны соединения калия, включающие оксиды, гидроксиды, карбонаты и бикарбонаты, и смеси двух или более из них, и особенно предпочтительным является карбонат калия или смесь карбоната калия и гидроксида калия. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения карбонат калия используется в качестве сырья калия.

Катализатор также содержит церий. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может содержать церий в форме соединения церия, например, оксида или сложного оксида церия.

Катализатор может содержать церий в количестве 1-50 мас.%, предпочтительно в количестве 3-40 мас.%, более предпочтительно в количестве 5-20 мас.%, например, в количестве 5-15 мас.% или 5-10 мас.% в расчете на SeO_2 , относительно общей массы катализатора.

В качестве сырья церия (т.е. источника церия) может использоваться любое соединение, которое дает соединение церия (например, оксид или сложный оксид церия) после прокаливания.

Однако предпочтительны соединения, которые не оставляют компонента, обладающего отравляющим действием на катализатор.

В качестве сырья церия предпочтительным является, например, гидроксокарбонат церия или смесь гидроксокарбоната церия и другого соединения церия. Примеры другого предпочтительного сырья церия включают соединения церия, такие как оксид церия, гидроксид церия, карбонат церия и нитрат церия, и

смеси двух или более из них. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения карбонат церия используется в качестве сырья церия. Карбонат церия может быть его гидратом, и в этом случае содержание церия в гидрате карбоната церия составляет предпочтительно 40 мас.% или более и более предпочтительно 50% или более в расчете на массу CeO_2 .

В случае, когда в настоящем изобретении используется гидроксокарбонат церия, гидроксокарбонат церия характеризуется тем, что его содержание церия в расчете на оксид составляет 50% или более, предпочтительно 60% или более и более предпочтительно 65% или более, и его размер частиц составляет 0,1-30 мкм и более предпочтительно 0,5-5 мкм.

Гидроксокарбонат церия (гидроксокарбонат церия, CeCO_3OH или гидрат гидроксокарбоната церия, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) также называется основным карбонатом церия, гидроксикарбонатом церия и т.п. Кроме того, гидроксокарбонат церия иногда приводится под названием и химической формулой гидрата оксокарбоната церия ($\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CeO}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Следовательно, название и химическая формула не имеют значения, пока соединение обладает свойством, сходным с указанным выше свойством.

В дополнение к железу, калию и церию, катализатор по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один редкоземельный элемент, отличный от церия.

Указанный по меньшей мере один редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y) диспрозия (Dy) и их сочетания. По меньшей мере один редкоземельный элемент предпочтительно является иттрием или диспрозием. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению может содержать редкоземельный элемент, отличный от церия (далее также называемый просто "редкоземельный элемент") в форме соединения редкоземельного элемента, например, оксида или сложного оксида редкоземельного элемента.

Катализатор может содержать указанный редкоземельный элемент в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,01 мас.% или более и менее 10 мас.% в расчете на его оксид относительно общей массы катализатора. Катализатор может содержать редкоземельный элемент предпочтительно в количестве 0,03-5 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,05-3 мас.% еще более предпочтительно в количестве 0,1-2 мас.%, например, в количестве 0,3-1 мас.% или 0,3-0,8 мас.% в расчете на его оксид относительно общей массы катализатора. В качестве сырья редкоземельного элемента (т.е. источника указанного редкоземельного элемента) может использоваться любое соединение, дающее соединение редкоземельного элемента (например, оксид или сложный оксид редкоземельного элемента) после прокаливания. Например, может использоваться такое соединение, как оксид, гидроксид, карбонат, нитрат, фосфат, сульфат, ацетат, хлорид или сульфид редкоземельного элемента, или смесь двух или более из них. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор содержит иттрий в дополнение к железу, калию и церию. Иттрий может присутствовать в форме соединения, например, своего оксида или сложного оксида. Катализатор может содержать иттрий в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,01 мас.% или более и менее 10 мас.% в расчете на Y_2O_3 относительно общей массы катализатора. Катализатор может содержать иттрий предпочтительно в количестве 0,03-5 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,05-3 мас.%, еще более предпочтительно в количестве 0,1-2 мас.%, например, в количестве 0,3-1 мас.% или 0,3-0,8 мас.% в расчете на Y_2O_3 относительно общей массы катализатора. В настоящем изобретении также было установлено, что описанный выше эффект (проявление высокой каталитической активности даже в низкотемпературных областях), может быть достигнут даже при таком низком содержании иттрия. В качестве сырья иттрия (т.е. источника иттрия) может использоваться любое соединение, которое дает соединение иттрия (например, оксид или сложный оксид иттрия) после прокаливания. Может использоваться такое соединение, как например, оксид, гидроксид, карбонат, нитрат, фосфат, сульфат, ацетат, хлорид или сульфид иттрия или смесь двух или более из них. В случае использования нитрата, нитрат может представлять собой гидрат, например, гексагидрат. Предпочтительно в качестве сырья используют оксид иттрия или нитрат иттрия (например, гексагидрат нитрата иттрия). В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор содержит диспрозий в дополнение к железу, калию и церию. Диспрозий может присутствовать в форме соединения, например, своего оксида или сложного оксида.

Катализатор может содержать диспрозий в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,01 мас.% или более и менее 10 мас.% в расчете на Dy_2O_3 относительно общей массы катализатора. Катализатор может содержать диспрозий предпочтительно в количестве 0,03-5 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,05-3 мас.%, еще более предпочтительно в количестве 0,1-2 мас.%, например, в количестве 0,3-1 мас.% или 0,3-0,8 мас.% в расчете на Dy_2O_3 относительно общей массы катализатора. В настоящем изобретении также было установлено, что описанный выше эффект (проявление высокой каталитической активности даже в низкотемпературных областях) может быть достигнут даже при таком низком содержании диспрозия. В качестве сырья диспрозия (т.е. источника диспрозия) может использоваться любое соединение, которое дает соединение диспрозия (например, оксид или сложный оксид диспрозия) после прокаливания. Может использоваться такое соединение, как например, оксид, гидроксид, карбонат, нитрат, фосфат, сульфат, ацетат, хлорид или сульфид диспрозия, или смесь двух или более из них. В случае

использования нитрата, нитрат может представлять собой гидрат, например, пентагидрат или гексагидрат. Предпочтительно в качестве сырья используют оксид диспрозия или нитрат диспрозия (например, пентагидрат нитрата диспрозия). В варианте осуществления настоящего изобретения содержание каждого каталитического компонента в настоящем изобретении находится в следующем диапазоне, представленном в расчете на оксид, относительно общей массы катализатора.

Fe_2O_3 : 30,0-90,0 мас.%;

K_2O : 1,0-50,0 мас.%;

CeO_2 : 1,0-50,0 мас.%;

оксид редкоземельного элемента, отличного от Ce: 0,01-1 мас.%.
 В варианте осуществления настоящего изобретения молярное отношение (железо) : (калий) : (церий) : (по меньшей мере один редкоземельный элемент, отличный от церия) может находиться, например, в диапазоне (1-1000) : (1-500) : (1-200) : 1 и предпочтительно в диапазоне (1-300) : (1-100) : (1-50) : 1.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор, по существу, состоит только из соединения железа, соединения калия, соединения церия и соединения редкоземельного элемента, отличного от церия. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор, по существу, состоит только из соединения железа, соединения калия, соединения церия и соединения иттрия и/или соединения диспрозия. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может также содержать дополнительный сокатализатор. Здесь сокатализатор определяется как компонент, отличный от носителя катализатора, который не является железом, калием или церием и способствует или усиливает каталитическую активность носителя катализатора. Примеры такого сокатализаторного компонента включают элементы 2 группы (например, магний, кальций) и элементы 6 группы (например, молибден, вольфрам). Дополнительные примеры такого сокатализатора включают титан, цирконий, ниобий, марганец, рений, кобальт, никель, медь, цинк, бор, алюминий, галлий, индий, кремний, германий, олово, фосфор, сурьму и висмут. Они предпочтительно содержатся в катализаторе в форме своих соединений (например, оксида или сложного оксида).

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению содержит один указанный выше сокатализаторный компонент или сочетание двух или более из них. Сокатализаторный компонент предпочтительно является одним или большим количеством элементов, выбранных из группы, состоящей из молибдена, кальция и магния, и, например, сокатализаторный компонент является молибденом и/или кальцием. В варианте осуществления настоящего изобретения, каждый из сокатализаторов содержится в количестве 0,0001-6,0 мас.%, предпочтительно в количестве 0,001-5,0 мас.%, например, в количестве 0,01-3,0 мас.% в расчете на их оксид относительно общей массы катализатора. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению содержит молибден в качестве сокатализаторного компонента в количестве 0,001-15 мас.%, предпочтительно в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,05-1 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,1-0,5 мас.%, в расчете на MoO_3 относительно общей массы катализатора. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению содержит кальций в качестве сокатализаторного компонента в количестве 0,001-15 мас.%, предпочтительно в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,05-5 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,3-3 мас.%, еще более предпочтительно в количестве 0,5-2 мас.% в расчете на CaO относительно общей массы катализатора. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению содержит молибден и кальций в качестве сокатализаторного компонента, в форме их соединений, например, оксида молибдена и оксида кальция. В данном варианте осуществления катализатор содержит молибден в количестве 0,001-15 мас.%, предпочтительно в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,05-1 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,1-0,5 мас.% в расчете на MoO_3 относительно общей массы катализатора и содержит кальций в количестве 0,001-15 мас.%, предпочтительно в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,05-5 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,3-3 мас.%, еще более предпочтительно в количестве 0,5-2 мас.% в расчете на CaO относительно общей массы катализатора. Компонент, добавляемый в качестве сокатализаторного компонента, не обязательно является оксидом, и может использоваться любой компонент, который дает соединение (например, оксид или сложный оксид) компонента путем термической обработки (например, прокаливания). Однако предпочтительными являются те, которые не содержат какого-либо компонента, служащего в качестве катализаторного яда. В том случае, когда катализатор содержит молибден и/или кальций в качестве сокатализаторного компонента, например, оксид молибдена и гидроксид кальция могут использоваться в качестве сырья для компонентов.

Катализатор по настоящему изобретению может содержать благородный металл. Примеры благородного металла включают золото, серебро, платину, палладий, родий, иридий, рутений и осмий, и предпочтительными являются платина и палладий. Источником благородного металла не имеет ограничений. В том случае, когда благородный металл является палладием, можно использовать, например, нитрат палладия. Катализатор может содержать благородный металл, например, в количестве 0,1-200 ч./млн по массе, предпочтительно в количестве 1-100 ч./млн по массе, более предпочтительно в количестве 10-50

ч./млн по массе, например, в количестве 10-30 ч./млн по массе относительно общей массы катализатора.

Катализатор по настоящему изобретению может также содержать дополнительный щелочной металл в дополнение к калию. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может содержать один или более элемент, выбранный из группы, состоящей из элемента группы 2, элемента группы 6 и щелочного металла, отличного от калия. Например, катализатор может содержать элемент группы 2, элемент группы 6 и щелочной металл, отличный от калия.

В качестве дополнительного щелочного металла, например, предпочтительным является натрий. Катализатор по настоящему изобретению может содержать дополнительный щелочной металл (предпочтительно, натрий) в форме соединения щелочного металла (предпочтительно, соединения натрия), например, оксид или сложный оксид щелочного металла (предпочтительно, оксид или сложный оксид натрия). В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению может содержать один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из кальция, молибдена и натрия. Например, катализатор может содержать кальций, молибден и натрий. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор по настоящему изобретению содержит натрий в количестве 0,001-15 мас.%, предпочтительно в количестве 0,01-10 мас.%, например, в количестве 0,05-5 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,5-5 мас.%, например, в количестве 1-3 мас.%, в расчете на Na_2O относительно общей массы катализатора. В качестве сырья натрия (т.е. источника натрия) может использоваться любое соединение, которое дает соединение натрия (например, оксид или сложный оксид натрия) после прокаливания. Предпочтительно используют карбонат натрия. Содержания железа, калия, церия, редкоземельного элемента, отличного от церия, и других элементов, и молярное соотношение между элементами в катализаторе может быть определено с использованием способа, известного специалистам в данной области техники, такого как элементный анализ с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF-анализа). Например, для измерений можно использовать модель ZSX Primus II производства Rigaku Corporation. Во-первых, измерительный образец измельчают и затем прессуют при 20 МПа для получения пластин для испытаний толщиной приблизительно 3 мм. Затем полученную пластину для испытаний подвергают XRF-анализу. Калибровочную кривую получают отдельно от результатов XRF-анализа для стандартного вещества, содержащего измеряемый элемент, и количественный расчет осуществляют со ссылкой на калибровочную кривую. Количество каждого измеренного таким образом элемента может быть соответствующим образом преобразовано в количество, рассчитанное как соответствующий оксид (например, Fe_2O_3 , K_2O), или преобразовано в моли для определения указанных выше содержания и молярного отношения.

Как следует из приведенного выше описания, катализатор по настоящему изобретению в одном варианте осуществления настоящего изобретения может быть катализатором в форме оксида металла.

В катализаторе по настоящему изобретению состав компонентов, отличающихся от описанных выше компонентов, может быть любым составом, при условии, что это не ухудшает преимуществ настоящего изобретения. Катализатор по настоящему изобретению может содержать любое вещество, отличное от компонентов, описанных выше, при условии, что вещество не уменьшает преимуществ настоящего изобретения; и, например, катализатор может содержать связующее, диоксид кремния и т.д.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может по существу состоять только из соединения железа, соединения калия, соединения церия и соединения редкоземельного элемента, отличного от церия, и одного или более соединений, выбранных из группы, состоящей из соединения элемента группы 2, соединения элемента группы 6, соединения щелочного металла, отличного от калия, и соединения благородного металла.

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор может содержать только соединение железа, соединение калия, соединение церия и соединение редкоземельного элемента, отличного от церия, и одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из соединения элемента группы 2, соединения элемента группы 6, соединения щелочного металла, отличного от калия, и соединения благородного металла, в качестве катализаторных компонентов и сокатализаторных компонентов. В другом варианте осуществления настоящего изобретения катализатор не содержит хрома (Cr).

Катализатор по настоящему изобретению может быть получен в соответствии со способом, известным в данной области техники для получения катализатора. Для получения катализатора в соответствии с настоящим изобретением, например, сырье для катализатора смешивают и подвергают формованию с получением формованного изделия, и формованное изделие сушат и прокаливают.

Форма формованного изделия не имеет ограничений, и формованное изделие может представлять собой, например, гранулу, таблетку или изделие цилиндрической формы, например, с размером частиц 0,1-10 мм, более предпочтительно с размером частиц 0,2-7 мм.

В варианте осуществления настоящего изобретения формованное изделие представляет собой гранулу. В качестве способа формования можно использовать известный способ формования. При получении гранулы сырье для катализатора можно смешивать путем влажного перемешивания и затем подвергать экструзии.

Количество воды, добавляемой при перемешивании, должно быть подходящим для последующей

экструзии, и это количество зависит от типа используемого сырья. Как правило, воду добавляют в количестве, находящемся в диапазоне 2-50 мас.% и полученный продукт в достаточной степени перемешивают и затем подвергают экструзии с последующей сушкой и прокаливанием и, таким образом, может быть получена желаемая гранула катализатора дегидрирования. При сушке требуется только удалить свободную воду, содержащуюся в экструдате, и сушку осуществляют обычно при температуре 60-200°C, предпочтительно при температуре от 70-150°C, например, в течение от 5 мин до 5 ч, предпочтительно в течение от 15 мин до 2 ч. Прокаливание проводят для улучшения физической стабильности гранулы катализатора и улучшения его рабочих характеристик за счет термического разложения предшественников катализатора, содержащихся в высушенном продукте, и проводят обычно в температурном диапазоне 400-1000°C, предпочтительно в температурном диапазоне 500-950°C. Например, прокаливанию можно проводить в условиях нормального давления, например, в течение от 30 мин до 10 ч, предпочтительно в течение 1-5 ч.

Соответственно, в одном аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к способу получения указанного выше катализатора, включающему стадии:

- (i) смешивания сырья для катализатора с водой в количестве, достаточном для образования экструдированной смеси, с получением экструдированной смеси;
- (ii) формования экструдированной смеси, полученной на стадии (i), в гранулу; и
- (iii) сушки и последующего прокаливанию гранулы, полученной на стадии (ii), с получением готового катализатора.

В другом аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к катализатору дегидрирования алкилароматического соединения, полученному с помощью способа, включающего стадии:

- (i) смешивания сырья для катализатора с водой в количестве, достаточном для образования экструдированной смеси, с получением экструдированной смеси;
- (ii) формования экструдированной смеси, полученной на стадии (i), в гранулу; и
- (iii) сушки и последующего прокаливанию гранулы, полученной на стадии (ii), с получением готового катализатора.

Сырье для катализатора содержит железо, калий, церий и по меньшей мере один редкоземельный элемент отличный от церия, и предпочтительно содержит соединение железа, соединение калия, соединение церия и соединение редкоземельного элемента, отличного от церия. Например, сырье для катализатора может содержать железо в форме своего оксида; калий в форме своего оксида, гидроксида, карбоната или бикарбоната или смеси двух или более из них; церий в форме своего оксида, гидроксида, карбоната, нитрата, гидрокарбоната или смеси двух или более из них; и редкоземельный элемент, отличный от церия в форме своего оксида, гидроксида, карбоната, нитрата, фосфата, сульфата, ацетата, хлорида, сульфида, или смеси двух или более из них.

В варианте осуществления настоящего изобретения сырье для катализатора может содержать оксид железа, карбонат калия и карбонат церия, и соединение, выбранное из группы, состоящей из оксида иттрия, гексагидрата нитрата иттрия, оксида диспрозия и пентагидрата нитрата диспрозия.

В варианте осуществления настоящего изобретения сырье для катализатора по существу состоит только из соединения железа, соединения калия, соединения церия и соединения редкоземельного элемента, отличного от церия.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения сырье для катализатора может также содержать дополнительный сокатализаторный компонент, предпочтительно в форме своего соединения. Например, сырье для катализатора может содержать оксид молибдена и/или гидроксид кальция. Необязательно, сырье для катализатора может также содержать щелочной металл, отличный от калия, и/или благородный металл, предпочтительно в форме своего соединения, и, например, может содержать карбонат натрия и/или нитрат палладия.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения сырье для катализатора по существу состоит только из соединения железа, соединения калия, соединения церия и соединения редкоземельного элемента, отличного от церия, и соединения, выбранного из группы, состоящей из соединения элемента группы 2, соединения элемента группы 6, соединения щелочного металла, отличного от калия, и соединения благородного металла.

Таким образом, в одном варианте осуществления настоящего изобретения сырье для катализатора может содержать только соединение железа, соединение калия, соединение церия и соединение редкоземельного элемента, отличного от церия, и одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из соединения элемента группы 2, соединения элемента группы 6, соединения щелочного металла, отличного от калия, и соединения благородного металла, в качестве сырья для катализаторных компонентов или сокатализаторных компонентов.

Описанный выше катализатор дегидрирования по настоящему изобретению, предпочтительно гранула, состоящая из описанной выше композиции катализатора дегидрирования, обладает более высокой каталитической активностью, без уменьшения механической прочности, чем гранулы традиционного катализатора дегидрирования и, соответственно, подходит для промышленного применения.

Катализатор дегидрирования алкилароматического соединения по настоящему изобретению является эффективным в качестве катализатора дегидрирования для образования алкенилароматического соединения путем контактирования алкилароматического соединения с водяным паром, и в частности, эффективным для стимулирования дегидрирования этилбензола при получении стирола путем контактирования этилбензола с водяным паром.

В данном случае, условия реакции дегидрирования могут быть любыми условиями, обыкновенно используемыми для проведения реакции, и не имеют особенных ограничений. Реакцию можно проводить путем поддержания контакта между алкилароматическим соединением и паром в присутствии катализатора в соответствии с настоящим изобретением при любом давлении. Реакцию предпочтительно проводят при давлении окружающей среды или пониженном давлении, например, при давлении 100 кПа или ниже, или 95 кПа или ниже. С другой стороны, нижний предел давления зависит только от используемой реакционной установки и не имеет ограничений, и обычно достаточно проводить реакцию при давлении от 5 гПа до атмосферного давления. При осуществлении реакции чрезмерно высокая часовая объемная скорость жидкости (LHSV) уменьшает конверсию алкилароматического соединения и, таким образом, достаточный выход алкенилароматического соединения не может быть получен, а также чрезмерно низкий уровень LHSV не обеспечивает достаточного выхода. Следовательно, LHSV предпочтительно находится в диапазоне 0,3-1,5, и более предпочтительно в диапазоне 0,4-1,1.

В настоящем изобретении было обнаружено, что использование описанного выше катализатора значительно улучшает конверсию алкилароматического соединения, предпочтительно этилбензола, в то время как селективность сохраняется высокой не только в высокотемпературных областях, но и в низкотемпературных областях. Кроме того, было обнаружено, что катализатор увеличивает конверсию в широком температурном диапазоне и, в частности, увеличение конверсии в низкотемпературных областях может быть даже более выраженным, чем увеличение конверсии в высокотемпературных областях.

Использование катализатора по настоящему изобретению позволяет достичь высокой конверсии при сохранении селективности, даже когда реакция осуществляется, например, в реакционной зоне реакционной установки, обычно в слое катализатора, с температурой на входе 600-660°C, предпочтительно при 620-650°C, и температурой на выходе ниже 600°C, предпочтительно при 500-590°C, например, при 520-580°C.

В реакции дегидрирования более низкое массовое соотношение (мас./мас.) между водяным паром и алкилароматическим соединением (предпочтительно этилбензолом) (далее также называемое "отношение H₂O/алкилароматическое соединение") обычно приводит к более низкой конверсии. Однако использование катализатора по настоящему изобретению позволяет достичь высокой конверсии при сохранении высокой селективности даже тогда, когда реакцию проводят при низком отношении H₂O/алкилароматическое соединение (например, при низком отношении H₂O/этилбензол). Одна из причин этого, по-видимому, заключается в том, что дополнительно содержащийся редкоземельный элемент, отличный от церия, в большей степени препятствует отложению углерода. Даже при таком низком соотношении H₂O/алкилароматическое соединение (например, при низком отношении H₂O/этилбензол) настоящее изобретение позволяет достичь высокой конверсии не только в высокотемпературных областях, но также и в низкотемпературных областях. Соответственно, использование катализатора по настоящему изобретению позволяет устанавливать низкое отношение H₂O/алкилароматическое соединение, и тем самым, требует меньшего количества тепла.

Использование катализатора по настоящему изобретению позволяет достичь высокой конверсии при сохранении селективности, даже когда реакция осуществляется, например, при отношении H₂O/алкилароматическое соединение (например, отношении H₂O/этилбензол) от 0,2 до 1,8, предпочтительно при отношении H₂O/алкилароматическое соединение от 0,5 до 1,5, например, при отношении H₂O/алкилароматическое соединение от 0,8 до 1,2.

Повышение конверсии и уменьшение необходимой энергии, как описано выше, особенно важно и полезно для осуществления реакции в промышленном масштабе.

Соответственно, в одном аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к способу получения алкенилароматического соединения, причем способ включает стадию контактирования алкилароматического соединения с водяным паром в присутствии описанного выше катализатора, где предпочтительно алкилароматическое соединение является этилбензолом, и алкенилароматическое соединение является стиролом.

В еще одном аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к способу получения алкенилароматического соединения, причем способ включает стадию контактирования алкилароматического соединения с водяным паром в присутствии описанного выше катализатора при отношении H₂O/алкилароматическое соединение (массовое отношение) от 0,2 до 1,8, предпочтительно при отношении H₂O/алкилароматическое соединение от 0,5 до 1,5, например, при отношении H₂O/алкилароматическое соединение от 0,8 до 1,2. Алкилароматическое соединение предпочтительно является этилбензолом, и алкенилароматическое соединение предпочтительно является стиролом.

В еще одном аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к способу получе-

ния алкенилароматического соединения, причем способ включает стадию контактирования алкилароматического соединения с водяным паром в присутствии описанного выше катализатора, например, в реакционной зоне установки для получения алкенилароматического соединения, обычно в слое катализатора, с температурой на входе (температурой на входе реакционной зоны, обычно слоя катализатора) 600-660°C, предпочтительно при 620-650°C, и с температурой на выходе (температурой на выходе из реакционной зоны, обычно слоя катализатора) ниже 600°C, предпочтительно при 500-590°C, например, при 520-580°C. Алкилароматическое соединение предпочтительно является этилбензолом, и алкенилароматическое соединение предпочтительно является стиролом.

В другом аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к описанному выше катализатору для дегидрирования алкилароматического соединения путем контактирования алкилароматического соединения с водяным паром. Кроме того, настоящее изобретение относится к описанному выше катализатору для дегидрирования алкилароматического соединения путем контактирования алкилароматического соединения с водяным паром при отношении H₂O/алкилароматическое соединение (массовом отношении) от 0,5 до 1,5, и/или при температуре на входе 600-650°C и температуре на выходе ниже 600°C. Алкилароматическое соединение предпочтительно является этилбензолом, и алкенилароматическое соединение предпочтительно является стиролом.

В еще одном аспекте настоящего изобретения настоящее изобретение относится к использованию описанного выше катализатора для получения алкенилароматического соединения путем контактирования алкилароматического соединения с водяным паром. Алкилароматическое соединение предпочтительно является этилбензолом, и алкенилароматическое соединение предпочтительно является стиролом.

Примеры

Ниже настоящее изобретение будет подробно описано со ссылкой на примеры. Однако настоящее изобретение никоим образом не ограничивается этими примерами.

Сравнительный пример 1.

800,0 г красного оксида железа (кристаллической структуры гематита), 221,7 г карбоната калия и 221,4 г гидрата карбоната церия (содержащего 50% церия в расчете на массу CeO₂) отвешивали и смешивали в смесителе, при постепенном добавлении чистой воды для образования пасты. Полученную пастообразную смесь формовали в цилиндрические гранулы диаметром 3 мм. Гранулы сушили при 75°C в течение 30 мин и затем прокачивали при 900°C в течение 2 ч.

Пример 1.

Приготовление проводили в соответствии со способом, приведенным в сравнительном примере 1, за исключением того, что в сырье добавляли 5,3 г оксида иттрия.

Полученные катализаторы разрезали для получения одинаковой длины 4-6 мм. Указанные катализаторы использовали для инициирования тестирования реакции при следующих условиях реакции.

Количество катализатора=100 см³.

Часовая объемная скорость жидкости (LHSV) для этилбензола в качестве сырья= 1,00 ч⁻¹.

(Расход H₂O для разбавления)/(Расход этилбензола в качестве сырья)=1,00 мас./мас. (массовое отношение).

Давление реакции=91 кПа (абсолютное давление).

Температура реакции=620°C.

После 200 ч работы в указанных выше условиях реакции температуру реакции изменяли от 620°C до 600°C, 570°C или 540°C, и продукты, извлеченные из реактора при соответствующих температурах реакции, анализировали, и конверсию этилбензола (конверсия ЭБ) и селективность по стиролу (селективность по СМ) определяли с помощью следующих уравнений.

Конверсия ЭБ (мас.%)=(концентрация ЭБ (мас.%) в растворе сырья - концентрация ЭБ (мас.%) в растворе продукта)/концентрация ЭБ (мас.%) в растворе сырья × 100.

Селективность по СМ (мас.%)=(концентрация СМ (мас.%) в растворе продукта - концентрация СМ (мас.%) в растворе сырья)/(концентрация ЭБ (мас.%) в растворе сырья концентрация ЭБ (мас.%) в растворе продукта) × 100.

Конверсия и селективность в случае использования прокаленных катализаторов, полученных в сравнительном примере 1 и примере 1, показаны в табл. 1.

Таблица 1

	Соединение	Конверсия ЭБ (%) при различных температурах реакции				Селективность по СМ (%) при 50% конверсии ЭБ
		620°C	600°C	570°C	540°C	
Сравнительный пример 1	иттрия (форма при добавлении)	нет	нет	нет	нет	96,65
Пример 1	Y ₂ O ₃ (порошок)	63,9	51,9	37,2	17,9	96,50

Сравнительный пример 2.

778,5 г красного оксида железа (кристаллической структуры гематита), 225,3 г карбоната калия, 214,8 г гидрата карбоната церия (содержащего 50% церия в расчете на массу CeO_2), 36,7 г карбоната натрия, 14,6 г гидроксида кальция и 2,12 г оксида молибдена отвешивали и смешивали в смесителе при добавлении к смеси 15 см^3 водного раствора нитрата палладия, содержащего 0,017 г палладия. Кроме того, чистую воду постепенно добавляли в смесь для образования пасты, и полученную пастообразную смесь формовали в цилиндрические гранулы диаметром 3 мм. Гранулы сушили при 75°C в течение 30 мин и затем прокачивали при 900°C в течение 2 ч.

Пример 2.

Приготовление проводили в соответствии со способом, приведенным в сравнительном примере 2, за исключением того, что смешивание проводили в смесителе с добавлением в смесь раствора, содержащего 18,21 г гексагидрата нитрата иттрия, растворенного в 15 см^3 чистой воды.

Пример 3.

Приготовление проводили в соответствии со способом, приведенным в сравнительном примере 2, за исключением того, что в сырье добавляли 5,4 г оксида иттрия.

Пример 4.

Приготовление проводили в соответствии со способом, приведенным в сравнительном примере 2, за исключением того, что смешивание проводили в смесителе с добавлением в смесь раствора, содержащего 12,73 г пентагидрата нитрата диспрозия, растворенного в 15 см^3 чистой воды.

Каталитические характеристики для каждого из прокаленных катализаторов, полученных в сравнительном примере 2 и примерах 2-4, показаны в табл.2.

Таблица 2

	Соединение иттрия или соединение диспрозия (форма при добавлении)	Конверсия ЭВ (%) при различных температурах реакции				Селективность по СМ (%) при 50% конверсии ЭВ
		620°C	600°C	570°C	540°C	
Сравнительный пример 2	нет	67,3	55,3	35,5	18,6	98,3
Пример 2	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (водный раствор)	71,2	60,3	41,3	23,4	98,2
Пример 3	Y_2O_3 (порошок)	70,4	60,1	40,7	23,1	98,3
Пример 4	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (водный раствор)	69,1	58,1	39,4	22,1	98,3

На основе приведенных выше примеров и сравнительных примеров было доказано, что катализаторы, содержащие соединение иттрия, проявляют более высокую конверсию, чем обычные катализаторы, не содержащие соединения иттрия. Добавление соединения иттрия в катализатор в настоящем изобретении не влияет на селективность по стиролу. Кроме того, было доказано, что катализаторы, содержащие соединение диспрозия, проявляют более высокую конверсию, чем обычные катализаторы, не содержащие соединения диспрозия. Добавление соединения диспрозия в катализатор в настоящем изобретении не влияет на селективность по стиролу.

Сравнительный пример 3.

Приготовление проводили в соответствии со способом в сравнительном примере 2, за исключением того, что в сырье добавляли 3,00 г метаванадата калия.

Сравнительный пример 4.

Приготовление проводили в соответствии со способом в сравнительном примере 2, за исключением того, что в сырье добавляли 10,71 г триоксида вольфрама.

Сравнительный пример 5.

Приготовление проводили в соответствии со способом в сравнительном примере 2, за исключением того, что в сырье добавляли 21,51 г оксида хрома.

Сравнительный пример 6.

Приготовление проводили в соответствии со способом в сравнительном примере 2, за исключением того, что в сырье добавляли 31,18 г основного карбоната меди.

Полученные катализаторы разрезали для получения одинаковой длины 4-6 мм. Указанные катализаторы использовали для инициирования тестирования реакции при следующих условиях реакции.

Количество катализатора 100 см^3 .

Часовая объемная скорость жидкости (LHSV) для этилбензола в качестве сырья = $1,00 \text{ ч}^{-1}$.

(Расход H₂O для разбавления)/(Расход этилбензола в качестве сырья)=1,00 мас./мас. (массовое отношение).

Давление реакции=91 кПа (абсолютное давление).

Температура реакции=620°C.

На чертеже показаны изменения в конверсии ЭБ в зависимости от времени реакции для катализаторов в сравнительных примерах 3-6 и указанных выше катализаторов в примере 2 и сравнительном примере 2. Для катализаторов, отличных от катализатора в сравнительном примере 6, температуру реакции изменяли от 620°C до 600°C, 570°C или 540°C после тестирования реакции, показанного на чертеже, и продукты, извлеченные из реактора при соответствующих температурах реакции, анализировали и рассчитывали конверсию этилбензола (конверсия ЭБ) и селективность по стиролу (селективность по СМ). Конверсии ЭБ при различных температурах и селективность по СМ при 50% конверсии ЭБ для каждого катализатора приводятся в табл.3.

Таблица 3

	Сырьевое соединение, дополнительно добавленное в сравнительный пример 2	Конверсия ЭБ (%) при различных температурах реакции				Селективность по СМ (%) при 50% конверсии ЭБ
		620°C	600°C	570°C	540°C	
Пример 2	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (водный раствор)	71,2	60,3	41,3	23,4	98,2
Сравнительный пример 2	нет	67,3	55,3	35,5	18,6	98,3
Сравнительный пример 3	KVO ₃	63,8	53,1	30,6	15,9	98,3
Сравнительный пример 4	WO ₃	66,4	56,8	34,4	17,9	98,2
Сравнительный пример 5	Cr ₂ O ₃	64,9	52,9	33,8	16,7	97,9

Когда катализаторы примера 1 и сравнительного примера 1 вынимали после тестирования реакции и осматривали визуально, заметного повреждения гранул в обоих случаях обнаружено не было. На основании этих результатов было установлено, что добавление иттрия не приводит к снижению механической прочности по меньшей мере по сравнению со случаем без такого добавления и, соответственно, оценивается как достаточно предпочтительное для практического использования.

Указанные выше результаты резюмированы следующим образом.

1) Система Fe-K-Ce-Y.

При сравнении четырехкомпонентной системы (пример 1) со сравнительным примером 1 без Y, добавление Y повышает конверсию ЭБ при любой из температур. На основе расчета разницы в конверсии между примером 1 и сравнительным примером 1 для каждой из температур 620, 600, 570 и 540°C (табл. 4), становится ясно, что катализатор, содержащий Y, имеет высокую активность даже в низкотемпературных областях.

Таблица 4

	Конверсия ЭБ (%) при различных температурах реакции			
	620°C	600°C	570°C	540°C
Пример 1 (система Fe-K-Ce-Y)	65,4	55,3	40,3	21,7
Сравнительный пример 1 (система Fe-K-Ce)	63,9	51,9	37,2	17,9
Разница в конверсии ЭБ между примером 1 и сравнительным примером 1	1,5	3,4	3,1	3,8

2) Система Fe-K-Ce-Na-Ca-Mo-Pd-Y.

Для системы с Na, Ca, Mo и Pd в качестве сокатализаторов дополнительно добавляли элементы, примеры которых приведены в патентном документе 2, и результаты сравнивали.

Результаты являются следующими.

(I) Как видно из сопоставления сравнительного примера 2 и примера 3, добавление Y значительно повышает конверсию ЭБ не только в высокотемпературных областях, но также и в низкотемпературных областях, даже в системе с сокатализаторами Ca, Mo и т.д. (табл. 5).

(II) Среди сокатализаторов, представленных в патентных документах 2 и 4, V, W и Cr снижали кон-

версию ЭБ (табл.5).

(III) Сопоставление сравнительного примера 1 и сравнительного примера 2 показало, что Ca, Mo и т.д., рассматриваемые как сокатализаторы в патентном документе 1, также повышают конверсию ЭБ в высокотемпературных областях (табл.6). Однако эффект повышения активности не обнаружен в низкотемпературных областях.

(IV) Как описано выше, характеристика проявления высокой активности не только в высокотемпературных областях, но также и при низких температурах, наблюдалась только для случаев с добавлением Y в описанном выше эксперименте, и указанная характеристика не наблюдалась в случаях использования редкоземельного элемента.

(V) На основе этих результатов было установлено, что редкоземельные элементы, в частности Y, повышают конверсию ЭБ в особенно широкой области температур, в качестве сокатализатора для использования в сочетании с Се. Поскольку распределение температуры присутствует в слое катализатора в действующей установке получения стирольного мономера (например, 600-650°C на входе слоя катализатора и ниже 600°C на выходе), очевидно, что Y-содержащий катализатор, который проявляет высокую активность в широкой области температур, оказывает заметное влияние на повышение выхода продукта. Кроме того, то же самое относится и к Dy, исходя из результата для примера 4.

Таблица 5

	Элемент	Конверсия ЭБ (%) при различных температурах реакции			
		620°C	600°C	570°C	540°C
Пример 3	Y	70,4	60,1	40,7	23,1
Сравнительный пример 2	нет	67,3	55,3	35,5	18,6
Сравнительный пример 3	V	63,8	53,1	30,6	15,9
Сравнительный пример 4	W	66,4	56,8	34,4	17,9
Сравнительный пример 5	Cr	64,9	52,9	33,8	16,7

Таблица 6

	Конверсия ЭБ (%) при различных температурах реакции			
	620°C	600°C	570°C	540°C
Сравнительный пример 2 (система Fe-K-Ce-Na-Ca-Mo-Pd)	67,3	55,3	35,5	18,6
Сравнительный пример 1 (система Fe-K-Ce)	63,9	51,9	37,2	17,9
Разница в конверсии ЭБ между сравнительным примером 2 и сравнительным примером 1	3,4	3,4	-1,7	0,7

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор дегидрирования алкилароматического соединения, содержащий железо (Fe), калий (K) и церий (Ce) и по меньшей мере один редкоземельный элемент, отличный от церия, в котором редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и в котором железо содержится в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe₂O₃, калий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на K₂O, церий содержится в количестве 1-50 мас.% в расчете на CeO₂ и редкоземельный элемент содержится в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

2. Катализатор по п.1, в котором редкоземельный элемент является иттрием (Y).

3. Катализатор по п.1, в котором редкоземельный элемент является диспрозием (Dy).

4. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий элемент группы 2 и/или элемент группы 6.

5. Катализатор по п.4, содержащий элемент группы 2 и элемент группы 6, при этом количество элемента группы 2 составляет 0,3-10 мас.% в расчете на оксид элемента группы 2 относительно 100 мас.% общего количества катализатора и количество элемента группы 6 составляет 0,1-10 мас.% в расчете на оксид элемента группы 6 относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

6. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий щелочной металл, отличный от калия.

7. Катализатор по п.4, в котором элемент группы 2 является кальцием (Ca) и элемент группы 6 является молибденом (Mo).

8. Катализатор по п.6, в котором щелочной металл, отличный от калия, является натрием (Na).

9. Катализатор по п.6, в котором щелочной металл содержится в количестве 0,001-15 мас.% в расчете на оксид щелочного металла, относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

10. Катализатор по п.1, дополнительно содержащий благородный металл в количестве 0,1-200 ч./млн по массе, где благородный металл выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, иридия, родия, платины, палладия, серебра и золота.

11. Катализатор по п.10, в котором благородный металл выбран из группы, состоящей из платины и палладия.

12. Способ получения алкилароматического соединения, включающий стадию контактирования алкилароматического соединения с водяным паром в присутствии катализатора по п.1.

13. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при массовом отношении H_2O /алкилароматическое соединение 0,5-1,5.

14. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при температуре на входе 600-650°C и температуре на выходе ниже 600°C.

15. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение приводится в контакт с водяным паром при давлении от 5 гПа до давления окружающей среды и при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) от 0,3 до 1,5.

16. Способ по п.12, в котором алкилароматическое соединение является этилбензолом, а алкилароматическое соединение является стиролом.

17. Способ получения катализатора дегидрирования алкилароматического соединения по п.1, включающий стадии:

(i) смешивания сырья для катализатора с водой в количестве, достаточном для образования экструдруемой смеси, с получением экструдруемой смеси;

(ii) формования экструдруемой смеси, полученной на стадии (i), в гранулу; и

(iii) сушки и последующего прокаливания гранулы, полученной на стадии (ii), с получением готового катализатора,

при этом сырье для катализатора содержит соединение железа, соединение калия, соединение церия и соединение редкоземельного элемента, отличного от церия, и где редкоземельный элемент выбран из группы, состоящей из иттрия (Y), диспрозия (Dy) и их смесей, и

где катализатор содержит железо в количестве 30-90 мас.% в расчете на Fe_2O_3 , калий в количестве 1-50 мас.% в расчете на K_2O , церий в количестве 1-50 мас.% в расчете на SeO_2 и редкоземельный элемент в количестве 0,01-1 мас.% в расчете на оксид редкоземельного элемента относительно 100 мас.% общего количества катализатора.

