

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090773** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.06.17

(22) Дата подачи заявки
2018.10.04

(51) Int. Cl. *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 23/08 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
C07C 5/00 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

(31) 62/578,677

(32) 2017.10.30

(33) US

(86) PCT/US2018/054283

(87) WO 2019/089176 2019.05.09

(71) Заявитель:

КЛАРИАНТ КОРПОРЕЙШН (US)

(72) Изобретатель:

Син Жун, Фридман Владимир (US)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Раскрытие относится к каталитическим композициям, включающим галлий и смешанный оксидный носитель на основе циркония, способам получения таких катализаторов и к способам дегидрирования углеводородов с такими катализаторами. Например, в одном осуществлении каталитическая композиция включает смешанный оксидный носитель, включающий по меньшей мере около 50 мас.% оксида циркония, причём смешанный оксидный носитель присутствует в композиции в количестве около 40-99,9 мас.%; и нанесённый на носитель галлий, присутствующий в композиции в количестве около 0,1-30 мас.% в пересчёте на прокалённый Ga₂O₃.

A1

202090773

202090773

A1

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Данная заявка испрашивает приоритет предварительной заявки US62/578,677, поданной 30 октября 2017 г., которая полностью включена в настоящий документ ссылкой.

Предпосылки создания изобретения

Область техники, к которой относится изобретение

Это раскрытие в целом относится к каталитическим материалам. Более конкретно, настоящее раскрытие относится к катализаторам, включающим галлий и смешанный оксидный носитель, пригодный для дегидрирования углеводородов, к способам получения таких катализаторов и к способам дегидрирования углеводородов с такими катализаторами.

Известный уровень техники

Дегидрирование алкана представляет собой общеизвестный процесс производства различных полезных углеводородных продуктов, такой как дегидрирование пропана с получением пропена для использования в промышленности полимеров, дегидрирование н-бутана с получением н-бутена или алкилата и бутадиена, применяемых при производстве шин, и дегидрирование изобутана с целью получения изобутилена, пригодного для превращения в метил-трет-бутиловый эфир, изооктан и алкилаты для добавления и улучшения бензинов. Современные коммерческие катализаторы, пригодные для каталитического дегидрирования лёгких алканов, включают катализаторы $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые использовались в течение десятилетий.

Катализаторы дегидрирования $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обычно содержат большую часть хрома в степени окисления Cr(III). Однако обычно остаётся небольшое количество Cr(VI), который является канцерогенным и, таким образом, представляет опасность для здоровья во время обработки и эксплуатации катализатора. $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы дороги. Кроме того, для получения отработанного катализатора $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с начальной активностью требуется обработка Cl_2 -содержащим газом во время работы. Такие газы могут быть смертельно опасными и, таким образом, представляют значительный риск при эксплуатации. Они также могут вызвать значительное загрязнение окружающей среды хлором.

Катализаторы дегидрирования на основе галлия известны уже около двух десятилетий. Они, в целом, не опасны, и их применение не представляет значительных

экологических проблем. Однако эти катализаторы имеют ограничения по активности и стабильности, особенно для коммерчески важного дегидрирования пропана, н-бутана и изобутана.

Соответственно остаётся потребность в катализаторах дегидрирования на основе галлия, которые обеспечивают улучшенную активность и стабильность, особенно при дегидрировании изобутана.

Краткое изложение существа изобретения

Одним из аспектов изобретения является прокалённая каталитическая композиция для дегидрирования, включающая смешанный оксидный носитель, включающий, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония, причём смешанный оксидный носитель присутствует в композиции в количестве около 40 - 99,9% масс.; и галлий, нанесённый на носитель и присутствующий в композиции в количестве около 0,1 - 30% масс. Ga_2O_3 в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

Другим аспектом раскрытия является способ получения каталитической композиции дегидрирования, описанной здесь, причём способ включает приготовление смешанного оксидного носителя, включающего, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония; нанесение на смешанный оксидный носитель одного или нескольких источников галлия и любых первичных или вторичных промоторов и церия, присутствующих в каталитической композиции; и прокаливание нанесённой композиции, сформированной таким образом.

Смешанный оксидный носитель, включает, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония, причём смешанный оксидный носитель присутствует в композиции в количестве около 40 - 99,9% масс.

Другим аспектом изобретения является катализатор дегидрирования, полученный описанным здесь способом.

Другим аспектом настоящего изобретения является способ дегидрирования углеводородов, включающий контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией, описанной здесь.

Другие аспекты раскрытия будут очевидны для специалиста в данной области техники, исходя из настоящего раскрытия.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) конверсию дегидрирования изобутана и данные селективности по изобутилену для различных катализаторов, описанных здесь.

Фиг. 2 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом

наборе столбцов) конверсию дегидрирования изобутана, селективность по изобутилену и данные по выходу кокса для различных катализаторов, описанных здесь.

Фиг. 3 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) конверсию дегидрирования изобутана и селективность по изобутилену для различных катализаторов, описанных здесь.

Фиг. 4 представляет собой гистограмму, показывающую конверсию изобутана (слева направо в каждом наборе столбцов) первого цикла, второго цикла и третьего цикла дегидрирования изобутана для различных катализаторов, описанных здесь.

Фиг. 5 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) степень конверсии дегидрирования изобутана до и после умеренного состаривания (650°C в течение 300 циклов) для различных катализаторов, описанных здесь.

Осуществление изобретения

Данные, представленные в описании, приведены в качестве примера и в целях иллюстративного обсуждения предпочтительных осуществлений настоящего изобретения и представлены для того, что полагают наиболее полезным и понятным описанием принципов и концептуальных аспектов различных осуществлений изобретения. В связи с этим не представлены попытки показать структурные детали изобретения более подробно, чем это необходимо для фундаментального понимания изобретения, описание совместно с чертежами и/или примерами, делает очевидным для специалистов в данной области техники как формы изобретения могут быть воплощены на практике. Таким образом, прежде чем будут описаны раскрытые процессы и устройства, следует понимать, что аспекты, описанные здесь, не ограничены конкретными осуществлениями, устройствами или конфигурациями и, как таковые, конечно, могут изменяться. Также следует понимать, что терминология, используемая в данном документе, предназначена только для описания конкретных аспектов и, если специально не определено в описании, не предназначена для ограничения.

Термины «один из», «один», «данный» и аналогичные, используемые в контексте описания изобретения (особенно в контексте следующей далее формулы изобретения), должны толковаться как охватывающие как единственное, так и множественное число, если иное не указано в описании или явно не противоречит контексту. Перечисление диапазонов значений в описании предназначено для того, чтобы служить кратким способом индивидуальной ссылки на каждое отдельное значение, попадающее в диапазон. Если в описании не указано иное, каждое отдельное значение включается в описание, как если бы оно было отдельно указано здесь. Диапазоны могут быть выражены в описании

как от «около» одного конкретного значения и/или до «около» другого конкретного значения. Когда приведён такой диапазон, другой аспект включает от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения. Точно так же, когда значения выражены в виде приближений, с использованием предшествующего «около», будет понятно, что конкретное значение образует другой аспект. Далее будет понятно, что конечные точки каждого из диапазонов являются значимыми как по отношению к другой конечной точке, так и независимо от другой конечной точки.

Все способы, описанные здесь, могут быть выполнены в любом подходящем порядке стадий, если иное не указано в описании или иное явно не противоречит контексту. Использование любых и всех примеров или примерных формулировок (например, «таких как»), представленных в описании, предназначено просто для лучшего освещения изобретения и не налагает ограничений на объём изобретения, заявленного иным образом. Ни одна формулировка в описании не должна истолковываться как указывающая на любой не заявленный элемент, существенный для практического применения изобретения.

Если контекст явно не требует иного, во всем описании и формуле изобретения слова «включает», «включающий» и тому подобное должны толковаться во всеобъемлющем смысле, а не в исключительном или исчерпывающем смысле; то есть в смысле «включая, но без ограничения». Слова, использующие единственное или множественное число, также включают множественное число и единственное число соответственно. Кроме того, слова «здесь», «выше» и «ниже» и слова аналогичного значения, используемые в настоящей заявке, должны относиться к данной заявке в целом, а не к каким-либо конкретным частям заявки.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, каждое раскрытое в описании осуществление может включать, состоять по существу или состоять из его конкретного заявленного элемента, стадии, ингредиента или компонента. В соответствии с использованием в описании, термин «включать» или «включает» означает включает, но не ограничивается этим, и позволяет включать незаявленные элементы, стадии, ингредиенты или компоненты даже в больших количествах. Переходная фраза «состоящий из» исключает любой не заявленный элемент, стадию, ингредиент или компонент. Переходная фраза «состоящий по существу из» ограничивает объём осуществления заявленными элементами, стадиями, ингредиентами или компонентами и теми, которые не оказывают существенного влияния на осуществление.

Если не указано иное, все числа, выражающие количества ингредиентов, свойства, такие как молекулярный вес, условия реакции и так далее, используемые в описании и

формуле изобретения, следует понимать как предваряемые во всех случаях термином «около». Соответственно, если не указано иное, числовые параметры, представленные в описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными значениями, которые могут варьироваться в зависимости от требуемых свойств, которые могут быть получены с помощью настоящего изобретения. По меньшей мере, но не в качестве попытки ограничить применение доктрины эквивалентов к объёму формулы изобретения, каждый числовой параметр, по меньшей мере, должен истолковываться с учётом числа указанных значащих цифр и путём применения обычных методов округления. Когда требуется дополнительная ясность, термин «около» имеет значение, разумно приписываемое ему специалистом в данной области техники, когда используется в сочетании с указанным числовым значением или диапазоном, то есть обозначает несколько больше или несколько меньше, чем указанное значение или диапазон в пределах $\pm 20\%$ от заявленного значения; $\pm 19\%$ от заявленного значения; $\pm 18\%$ от заявленного значения; $\pm 17\%$ от заявленного значения; $\pm 16\%$ от заявленного значения; $\pm 15\%$ от заявленного значения; $\pm 14\%$ от заявленного значения; $\pm 13\%$ от заявленного значения; $\pm 12\%$ от заявленного значения; $\pm 11\%$ от заявленного значения; $\pm 10\%$ от заявленного значения; $\pm 9\%$ от заявленного значения; $\pm 8\%$ от заявленного значения; $\pm 7\%$ от заявленного значения; $\pm 6\%$ от заявленного значения; $\pm 5\%$ от заявленного значения; $\pm 4\%$ от заявленного значения; $\pm 3\%$ от заявленного значения; $\pm 2\%$ от заявленного значения; или $\pm 1\%$ от заявленного значения.

Несмотря на то, что числовые диапазоны и параметры, определяющие широкий объём изобретения, являются приблизительными, числовые значения, изложенные в конкретных примерах, сообщаются настолько точно, насколько это возможно. Однако любое числовое значение по своей природе содержит определённые ошибки, неизбежно возникающие из-за стандартного отклонения, существующего в соответствующих экспериментальных измерениях.

Группы альтернативных элементов или осуществлений изобретения, раскрытых в описании, не должны рассматриваться как ограничения. Каждый член группы может быть указан и заявлен индивидуально или в любой комбинации с другими членами группы или другими элементами, представленными здесь. Предполагается, что один или несколько членов группы могут быть включены или исключены из группы по соображениям удобства и/или патентоспособности. Когда происходит любое такое включение или исключение, считается, что описание содержит изменённую группу, выполняя таким образом письменное описание всех групп Маркуша, используемых в прилагаемой формуле изобретения.

Некоторые осуществления этого изобретения описаны здесь, включая наилучший известный изобретателям способ осуществления изобретения. Конечно, изменения в этих описанных осуществлениях станут очевидными для специалистов в данной области техники после прочтения предшествующего описания. Изобретатель ожидает, что квалифицированные специалисты будут использовать такие варианты в зависимости от обстоятельств, и изобретатели предполагают применять изобретение на практике иначе, чем конкретно описано здесь. Соответственно, это изобретение включает все модификации и эквиваленты предмета изобретения, перечисленного в прилагаемой формуле изобретения, как это разрешено подлежащим применению законодательством. Более того, любая комбинация вышеописанных элементов во всех возможных их вариациях охватывается изобретением, если иное не указано здесь или иное явно не противоречит контексту.

Кроме того, в этом описании были сделаны многочисленные ссылки на патенты и печатные публикации. Каждая из цитируемых ссылок и печатных публикаций по отдельности полностью включена в заявку ссылкой.

В заключение следует понимать, что осуществления изобретения, раскрытые в описании, иллюстрируют принципы настоящего изобретения. Другие модификации, которые могут быть использованы, также входят в объём изобретения. Таким образом, в качестве примера, но не ограничения, альтернативные конфигурации настоящего изобретения могут использоваться в соответствии с изложенными здесь данными. Соответственно, настоящее изобретение не ограничивается точно тем, что показано и описано здесь.

Настоящее раскрытие относится к прокалённым композициям катализатора дегидрирования, которые включают смешанный оксидный носитель и галлий (например, в форме его оксида). Раскрытие демонстрирует, что такие катализаторы, которые могут не содержать хром-содержащих материалов, проявляют активность, сравнимую или превышающую активность катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и/или катализаторов на носителе из диоксида кремния и оксида алюминия.

Одним из аспектов изобретения является прокалённая каталитическая композиция дегидрирования. Композиция катализатора включает смешанный оксидный носитель, включающий, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония, причём смешанный оксидный носитель присутствует в композиции в количестве около 40 - 99,9% масс.; и нанесённый на носитель галлий, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1 - 30% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 . В определённых осуществлениях, в соответствии с описанием, каталитическая композиция включает,

нанесённые на носителе, один или несколько первичных промоторов, выбранных из платины, иридия, лантана, цинка, железа, родия, палладия и рутения, присутствующих в композиции в количестве около 0,01 - 5% масс., в пересчёте на прокалённый оксид. В определённых осуществлениях, в соответствии с описанием, каталитическая композиция включает нанесённые на носитель, один или несколько вторичных промоторов, выбранных из калия, натрия, цезия, лития, кальция, магния, стронция и бария, присутствующих в композиции в количестве около 0,01 - 15% масс. Смешанный оксидный носитель может в некоторых осуществлениях каталитических композиций в соответствии с описанием, включать оксид одного или нескольких элементов из лантана, церия, кремния, титана, вольфрама и иттрия.

Используемый в описании термин «оксид», включающий, например, «смешанный оксид», «оксид галлия» и т.д., включает оксиды во всех формах и кристаллической фазе. Например, «оксид галлия» включает Ga_2O_3 , Ga_2O_x , где x находится в интервале 1 - 3, и т.д. Если не указано иное, независимо от фактической стехиометрии оксида, содержание оксидов рассчитывается в виде наиболее стабильного оксида для определения массовых процентов. Например, специалист в данной области поймёт, что нестехиометрический оксид галлия или даже другая форма галлия может пересчитываться на Ga_2O_3 . Кроме того, если не указано иное, композиции описаны в пересчёте на прокалённый образец.

Авторы настоящего изобретения, не намереваясь ограничиваться какой-либо теорией, полагают, что галлий действует в качестве основных каталитических частиц в реакциях дегидрирования, ускоряемых каталитическими композициями, описанными здесь. Как описано выше, в одном аспекте композиций по настоящему изобретению галлий присутствует в количестве около 0,1 - 30% масс. в пересчёте на Ga_2O_3 . Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, галлий присутствует в количестве около 0,1 - 27,5% масс. или, около 0,1 - 25% масс., или, около 0,1 - 22,5% масс., или, около 0,1 - 20% масс., или, около 0,1 - 17,5% масс., или, около 0,1 - 15% масс. или, около 0,1 - 12,5% масс., или, около 0,1 - 10% масс., или, около 0,5 - 30% масс., или, около 1 - 30% масс. или, около 2,5 до около 30% масс., или, около 5 - 30% масс., или, около 7,5 - 30% масс., или, около 10 - 30% масс., или, около 12,5 - 30% масс., или, около 15 - 30% масс., или, около 17,5 - 30% масс., или, около 20 - 30% масс., или, около 0,5 - 27,5% масс., или, около 0,5 - 25% масс., или, около 1 - 22,5% масс., или, около 1 - 20% масс. или, около 2 - 17,5% масс. или, около 3 - 15% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

В определённых осуществлениях композиций, описанных далее, каталитическая композиция дополнительно включает один или несколько первичных промоторов,

выбранных из платины, иридия, лантана, цинка, железа, родия, палладия и рутения. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, один или несколько первичных промоторов, выбранных из платины, иридия, лантана, цинка, железа, родия, палладия и рутения, присутствуют в общем количестве около 0,01 - 5% масс. В определённых осуществлениях композиций, описанных далее, один или несколько первичных промоторов, выбранных из платины, иридия, лантана, цинка, железа, родия, палладия и рутения, присутствуют в общем количестве около 0,01- 4,5% масс., или, около 0,01 - 4% масс., или, около 0,01 - 3,5% масс., или, около 0,01 - 3% масс., или, около 0,01 - 2,5% масс., или, около 0,01 - 2% масс., или, около 0,01 - 1,5% масс., или, около 0,01 - 1% масс., или, около 0,01 - 0,5% масс., или, около 0,025 - 5% масс., или, около 0,05 - 5% масс., или, около 0,075 - 5% масс., или, около 0,1 - 5% масс., или, около 0,25 - 5% масс., или, около 0,5 - 5% масс., или, около 0,75 - 5% масс. или, около 1 - 5% масс., или, около 1,5 - 5% масс., или, около 2 - 5% масс., или, около 2,5 - 5% масс. или, около 3 до 5% масс. или, около 0,05 - 4,5% масс., или, около 0,075 - 4% масс., или, около 0,1 - 3,5% масс., или, около 0,25 - 3% масс. или, около 0,5 - 2,5% масс., в пересчёте на прокалённый оксид.

Например, в некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, платина нанесена на носитель, например, в количестве около 0,005 - 5% масс., например, около 0,005 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый PtO_2 .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, рутений нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 5% масс., например, около 0,01 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый RuO_2 .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, иридий нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 5% масс., например, около 0,01 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый IrO_2 .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, лантан нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 5% масс., например, около 0,01 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый La_2O_3 .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, цинк нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 5% масс., например, около 0,01 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый ZnO .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, железо нанесено на носитель, например, в количестве около 0,01 - 5% масс., например, около 0,01 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый Fe_2O_3 .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, марганец нанесён на

носитель, например, в количестве около 0,01 - 5% масс., например, около 0,01 - 1% масс. композиции в пересчёте на прокалённый MnO_2 .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, каталитическая композиция дополнительно включает (например, вместе с одним или несколькими первичными промоторами) один или несколько вторичных промоторов, выбранных из калия, натрия, цезия, лития, кальция, магния, стронция и бария. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, присутствует один или несколько вторичных промоторов в общем количестве около 0,01 - 15% масс. В определённых осуществлениях композиций, описанных далее, один или несколько вторичных промоторов, выбранных из калия, натрия, цезия, лития, кальция, магния, стронция и бария, присутствуют в общем количестве около 0,01- 12,5% масс., или, около 0,01 - 10% масс., или, около 0,01 - 7,5% масс., или, около 0,01 - 5% масс., или, около 0,01 - 4% масс., или, около 0,01 - 3% масс., или, около 0,01 - 2% масс., или, около 0,025 - 15% масс., или, около 0,05 - 15% масс., или, около 0,075 - 15% масс., или, около 0,1 - 15% масс., или, около 0,25 - 15% масс., или, около 0,5 - 15% масс., или, около 0,75 - 15% масс., или, около 1 - 15% масс., или, около 1,5 - 15% масс. или, около 2 - 15% масс., или, около 2,5 - 15% масс., или, около 5 - 15% масс., или, около 7,5 - 15% масс. или, около 0,025 - 12,5% масс. или, около 0,05 - 10% масс., в пересчёте на прокалённый оксид.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, калий нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый K_2O .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, магний нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый MgO .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, натрий нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый Na_2O .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, цезий нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый Cs_2O .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, литий нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый Li_2O .

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, кальций нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс.,

в пересчёте на прокалённый CaO.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, стронций нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый SrO.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, барий нанесён на носитель, например, в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый BaO.

В определённых осуществлениях, описанных далее, каталитическая композиция включает нанесённый на носитель оксид церия. Например, в некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, оксид церия присутствует на носителе в количестве около 0,5 - 15% масс., например, около 0,5 - 12,5% масс., или, около 0,5 - 10% масс., или, около 0,5 - 7,5% масс., или, около 0,5 - 5% масс., или, около 0,5 - 4,5% масс., или, около 0,5 - 4% масс., или, около 0,5 - 3,5% масс., или, около 0,5 - 3% масс., или, около 0,5 - 2,5% масс., или, около 0,75 - 15% масс., или, около 1 - 15% масс., или, около 1,5 - 15% масс., или, около 2 - 15% масс., или, около 2,5 - 15% масс., или, около 3 - 15% масс., или, около 4 - 15% масс., или, около 5 - 15% масс., или, около 6 - 15% масс., или, около 7 - 15% масс., или, около 8 - 15% масс. или, около 9 - 15% масс., или, около 10 - 15% масс., или, около 0,75 - 12,5% масс., или, около 1 - 10% масс., или, около 2 - 9% масс., или, около 3 - 8% масс., в пересчёте на прокалённый CeO₂. Авторы изобретения без намерения ограничиваться какой-либо теорией полагают, что добавление церия может дополнительно стабилизировать материал.

Примечательно, что каталитические композиции по настоящему изобретению имеют смешанный оксидный носитель, включающий, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония, присутствующего в общей каталитической композиции в количестве около 40 - 99,9% масс. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель присутствует в общей каталитической композиции в количестве около 45 - 99,9% масс. или, около 50 - 99,9% масс., или, около 55 - 99,9% масс., или, около 60 - 99,9% масс., или, около 65 - 99,9% масс., или, около 70 - 99,9% масс., или, около 75 - 99,9% масс., или, около 80 - 99,9% масс., или, около 40 - 99,5% масс., или, около 40 - 99% масс., или, около 40 - 98% масс., или, около 40 - 95% масс., или, около 40 - 90% масс., или, около 40 - 85% масс., или, около 40 - 80% масс., или, около 40 - 75% масс., или, около 40 - 70% масс. или, около 40 - 65% масс., или, около 40 - 60% масс., или, около 40 - 55% масс., или, около 45 - 60% масс., или, около 50 - 65% масс., или, около 55 - 70% масс., или, около 60 - 75% масс., или, около 65 - 80% масс., или, около 70 - 85% масс., или, около 70 - 97% масс., или, около 75 - 90% масс.,

или, около 80 - 95% масс., или, около 85 - 99,9% масс.

Смешанный оксидный носитель включает один или несколько оксидов, отличных от циркония. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает оксид одного или нескольких элементов из лантана, церия, кремния, титана, вольфрама и иттрия. В некоторых таких осуществлениях общее количество оксидов циркония, лантана, церия, кремния, титана, вольфрама и иттрия в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 80% масс., по меньшей мере, 90% масс., по меньшей мере, 95% масс., по меньшей мере, 98% масс. или даже, по меньшей мере, 99% масс. В определённых осуществлениях, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает оксид одного или нескольких элементов из лантана, церия, титана, вольфрама и иттрия. В определённых таких осуществлениях общее количество оксидов циркония, лантана, церия, титана, вольфрама и иттрия в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 80% масс., по меньшей мере, 90% масс., по меньшей мере, 95% масс., по меньшей мере, 98% масс. или даже, по меньшей мере, 99% масс.

В некоторых осуществлениях изобретения, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает оксид одного или нескольких элементов из лантана, кремния и церия. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает около 80 - 99% масс., например, около 80 - 85% масс. или, около 85 - 90% масс., или, около 90 - 95% масс., или, около 95 - 99% масс. оксида циркония, и около 1 - 20% масс., например, около 1 - 5% масс., или, около 5 - 10% масс., или, около 10 - 15% масс., или, около 15 - 20% масс. оксида одного или нескольких элементов из лантана, кремния и церия. В некоторых таких осуществлениях общее количество оксидов циркония, лантана, кремния и церия в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 80% масс., по меньшей мере, 90% масс., по меньшей мере, 95% масс., по меньшей мере, 98% масс. или даже, по меньшей мере, 99% масс.

В другом примере в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает оксид титана. Например, в некоторых таких осуществлениях смешанный оксидный носитель включает около 50 - 75% масс., например, около 50 - 55% масс. или от около 55 - 60% масс. или, около 60 - 65% масс., или, около 65 - 70% масс., или, около 70 - 75% масс. оксида циркония и около 25 - 50% масс., например, около 25 - 30% масс., или, около 30 - 35% масс., или, около 35 - 40% масс., или, около 40 - 45% масс. или, около 45 - 50% масс. оксида титана. В некоторых таких осуществлениях общее количество оксидов циркония и титана в смешанном

оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 80% масс., по меньшей мере, 90% масс., по меньшей мере, 95% масс., по меньшей мере, 98% масс. или даже, по меньшей мере, 99% масс.

В определённых осуществлениях изобретения, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает оксид одного или нескольких элементов из иттрия и вольфрама. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает около 80 - 99% масс., например, около 80 - 85% масс. или, около 85 - 90% масс., или, около 90 - 95% масс., или, около 95 - 99% масс. оксида циркония, и около 1 - 20% масс., например, около 1 - 5% масс., или, около 5 - 10% масс., или, около 10 - 15% масс., или, около 15 - 20% масс. оксида одного или нескольких элементов из лантана, кремния и церия. В некоторых таких осуществлениях общее количество оксидов циркония, иттрия и вольфрама в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 80% масс., по меньшей мере, 90% масс., по меньшей мере, 95% масс., по меньшей мере, 98% масс., или даже, по меньшей мере, 99% масс.

Специалисту в данной области понятно, что смешанный оксидный носитель может в некоторых осуществлениях, описанных далее, содержать небольшие количества или даже, по существу, не содержать оксида алюминия. Например, в некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает менее около 5% масс., или менее около 4% масс., или менее около 3% масс., или менее около 2% масс. или менее около 1% масс. или менее около 0,05% масс. или менее около 0,01% масс. оксида алюминия.

Специалисту в данной области понятно, что смешанный оксидный носитель может, в некоторых осуществлениях, описанных далее, содержать небольшие количества или даже, по существу, не содержать диоксид кремния. Например, в некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, смешанный оксидный носитель включает менее около 5% масс., или менее около 4% масс., или менее около 3% масс., или менее около 2% масс., или менее около 1% масс., или менее около 0,05% масс., или менее около 0,01% масс. диоксида кремния.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, композиция включает смешанный оксидный носитель, присутствующий в количестве около 75 - 99% масс. или, около 83,5 - 98,85% масс. и галлий, присутствующий в количестве около 1 - 20% масс. или, около 1 - 15% масс. В некоторых таких осуществлениях каталитическая композиция дополнительно включает платиновый промотор, присутствующий в количестве около 0,05 - 1% масс. или, около 0,05 - 0,5% масс. В некоторых таких осуществлениях

каталитическая композиция дополнительно включает калий в качестве вторичного промотора, присутствующий в количестве около 0,01 - 2% масс. или, около 0,1 - 1% масс. В некоторых таких осуществлениях смешанный оксидный носитель включает около 80 - 99% масс. оксида циркония и 1 - 20% масс. оксида одного или нескольких элементов из лантана, кремния и церия. В других таких осуществлениях смешанный оксидный носитель включает около 50 - 75% масс. оксида циркония и около 25 - 50% масс. оксида титана.

Специалисту в данной области понятно, что каталитическая композиция может, по существу, не содержать хрома. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, каталитическая композиция включает менее около 1% масс. или менее около 0,9% масс., или менее около 0,8% масс., или менее около 0,7% масс., или менее около 0,6% масс., или менее около 0,5% масс., или менее около 0,4% масс., или менее около 0,3% масс., или менее около 0,2% масс. или менее около 0,1% масс. или менее около 0,05% масс. или менее около 0,01% масс. хрома в пересчёте на прокалённый Cr_2O_3 .

Специалисту в данной области понятно, что каталитическая композиция может, по существу, не содержать каждый из лантанидов, отличных от лантана и церия. Например, в определённых осуществлениях композиций, описанных далее, каталитическая композиция включает менее около 1% масс. или менее около 0,9% масс., или менее около 0,8% масс., или менее около 0,7% масс., или менее около 0,6% масс., или менее около 0,5% масс., или менее около 0,4% масс., или менее около 0,3% масс., или менее около 0,2% масс., или менее около 0,1% масс., или менее около 0,05% масс., или менее около 0,01% масс. лантанидов, отличных от лантана и церия, в пересчёте на La_2O_3 и CeO_2 соответственно.

В некоторых подходящих осуществлениях композиций, описанных далее, общее количество смешанного оксидного носителя, галлия (например, в форме любой кристаллической фазы оксида галлия), одного или нескольких первичных промоторов (например, платина, иридий, лантан, цинк, железо, родий, палладий и рутений), одного или нескольких вторичных промоторов (например, калий, натрий, цезий, литий, галлий, магний, стронций и барий) и оксида церия составляет, по меньшей мере, около 80% масс., или, по меньшей мере, около 85% масс., или, по меньшей мере, около 90% масс., или, по меньшей мере, около 95% масс., или, по меньшей мере, около 97,5% масс., или, по меньшей мере, около 99% масс. композиции.

Другим аспектом раскрытия изобретения является способ получения каталитической композиции дегидрирования в соответствии с описанием. Способ включает приготовление смешанного оксидного носителя, включающего, по меньшей

мере, около 50% масс. оксида циркония, нанесение одного или нескольких источников галлия и любых первичных или вторичных промоторов и церия на смешанный оксидный носитель (например, путём пропитки), затем прокаливание нанесённой композиции. Количества и характеристики различных компонентов (например, смешанного оксидного носителя, промоторов, вторичных промоторов и оксида церия) могут быть такими, как описано выше в части каталитических композиций по изобретению. Специалист в данной области может предложить источник галлия, подходящий для обеспечения требуемых количеств галлия. Специалист в данной области техники будет использовать обычные методики для изготовления каталитических композиций по настоящему изобретению, например, с использованием пропитки, соосаждения или золь-гель синтеза на основе раскрытого описания. Типы используемых источников будут предложены специалистом в данной области техники в зависимости от конкретной используемой методики синтеза; например, соли, такие как нитраты, могут быть использованы в качестве источников металла, когда используют методы пропитки.

Как описано выше, способ включает прокаливание нанесённой композиции (например, пропитанной подложки). В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию прокаливают при температуре в диапазоне около 250 - 850°C. Например, в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию прокаливают при температуре в диапазоне около 250 - 800°C, или, около 250 - 750°C, или, около 250 - 700°C, или, около 250 - 650°C, или, около 250 - 600°C, или, около 250 - 550°C, или, около 250 - 500°C, или, около 300 - 850°C, или, около 350 - 850°C, или, около 400 - 850°C, или, около 450 - 850°C, или, около 500 - 850°C, или, около 300 - 800°C, или, около 350 - 750°C, или, около 400 - 700°C или, около 450 - 650°C или, около 500 - 600°C.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию прокаливают в течение периода времени в пределах около 5 минут до 12 часов. Например, в определённых осуществлениях способов, описанных далее, пропитанный носитель прокаливают в течение периода времени в диапазоне около 10 минут до 12 часов, или, около 15 минут до 12 часов, или, около 20 минут до 12 часов, или, около 30 минут до 12 часов, или, около 45 минут до 12 часов, или, около 1 - 12 часов, или, около 1,5 - 12 часов, или, около 2 - 12 часов, или, около 5 минут до 11 часов, или, около 5 минут до 10 часов, или, около 5 минут до 9 часов, или, около 5 минут до 8 часов, или, около 5 минут до 7,5 часов, или, около 5 минут до 7 часов, или, около 5 минут до 6,5 часов, или, около 5 минут до 6 часов, или, около 5 минут до 5,5 часов, или, около 5 минут до 5 часов, или, около 30 минут до 11 часов, или, около 1 - 10 часов, или, около 1,5 - 9 часов, или,

около 2 - 8 часов.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию сушат перед прокаливанием (например, особенно в случае способов на основе пропитки). В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию сушат при температуре в диапазоне около 40 - 200°C. Например, в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию сушат при температуре в диапазоне около 60 - 200°C, или, около 80 - 200°C, или, около 100 - 200°C, или, около 40 - 180°C, или, около 40 - 160°C, или, около 40 - 140°C, или, около 60 - 180°C, или, около 80 - 160°C, или, около 100 - 140°C.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию сушат в течение периода времени в диапазоне около 4 - 36 часов. Например, в определённых осуществлениях способов, описанных далее, нанесённую композицию сушат в течение периода времени в диапазоне около 4 - 30 часов или, около 4 - 24 часов или, около 4 - 22 часов или, около 4 - 20 часов или, около 6 - 36 часов или, около 8 - 36 часов или, около 10 - 36 часов или, около 12 - 36 часов или, около 6 - 30 часов или, около 8 - 24 часов или, около 10 - 22 часов или, около 12 - 20 часов.

Другим аспектом раскрытия является каталитическая композиция, полученная способом, в соответствии с описанием.

Преимущественно авторы настоящего изобретения определили, что использование каталитических композиций, описанных здесь, может катализировать реакцию дегидрирования углеводородов с эффективностью, сравнимой или превосходящей обычные хром-содержащие или нанесённые на оксид алюминия и/или диоксид кремния каталитические материалы.

Описанные здесь композиции, особенно пригодны в реакциях дегидрирования углеводородов. Соответственно другим аспектом раскрытия является способ дегидрирования алканов, который включает контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией, в соответствии с описанием, в условиях, достаточных для того, чтобы вызвать дегидрирование углеводорода.

В некоторых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, углеводородное сырьё включает один или несколько C₃-C₅-алканов. Например, в определённых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, углеводородное сырьё включает в основном изобутан. Например, в определённых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, углеводородное сырьё включает в основном пропан.

Контактирование сырья с каталитическими композициями, описанными далее,

может быть проведено различными способами, знакомыми специалисту в данной области техники. Обычное оборудование и процессы могут быть использованы с каталитическими композициями по настоящему изобретению для обеспечения подходящих характеристик. Таким образом, катализатор может содержаться в одном слое внутри корпуса реактора или распределяться между несколькими слоями в реакторе. Реакционная система может содержать один или несколько последовательно расположенных реакционных сосудов. Подача в реакционную зону может выполняться вертикально вверх или вниз через слой катализатора в обычном реакторе идеального вытеснения или горизонтально через слой катализатора в реакторе с радиальным потоком.

Контактирование сырья с каталитической композицией может быть выполнено с использованием обычных методов. Например, сырьё может быть введено в реакционную зону, включающую каталитическую композицию, с постоянной скоростью или, альтернативно, с переменной скоростью.

В некоторых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, сырьё контактирует с приготовленной каталитической композицией с часовой объёмной скоростью жидкости (LHSV) в диапазоне около $0,1 - 2 \text{ ч}^{-1}$. Например, в определённых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, контактирует с приготовленной каталитической композицией с часовой объёмной скоростью жидкости около $0,1 - 1,75 \text{ ч}^{-1}$ или, около $0,1 - 1,5 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,1 - 1,25 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,1 - 1,0 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,1 - 0,75 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,1 - 5 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,25 - 2 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,5 - 2 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,75 - 2 \text{ ч}^{-1}$, или, около $1 - 2 \text{ ч}^{-1}$, или, около $1,25 - 2 \text{ ч}^{-1}$, или, около $1,5 - 2 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,25 - 1,75 \text{ ч}^{-1}$, или, около $0,5 - 1,5 \text{ ч}^{-1}$ или, около $0,75 - 1,25 \text{ ч}^{-1}$.

В определённых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, способ осуществляют при температуре в диапазоне около $400 - 750^\circ\text{C}$. Например, в определённых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, способ осуществляют при температуре в диапазоне около $400 - 700^\circ\text{C}$ или, около $400 - 650^\circ\text{C}$ или, около $400 - 600^\circ\text{C}$, или $400 - 550^\circ\text{C}$, или $450 - 750^\circ\text{C}$, или $500 - 750^\circ\text{C}$, или $550 - 750^\circ\text{C}$, или, около $600 - 750^\circ\text{C}$, или, около $450 - 700^\circ\text{C}$, или, около $500 - 650^\circ\text{C}$.

В некоторых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, способ осуществляют при давлении в диапазоне около $0,1 - 1$ бара. Например, в некоторых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, способы осуществляют при давлении в диапазоне около $0,1 - 0,9$ бара, или, около $0,1 - 0,8$ бара, или, около $0,1 - 0,7$ бара, или, около $0,1 - 0,6$ бара, или, около $0,1 - 0,5$ бара, или, около $0,2 - 1$ бара, или, около $0,3 - 1$ бара, или, около $0,4 - 1$ бара, или, около $0,5 - 1$ бара, или, около $0,2 - 0,9$ бара, или, около $0,3 - 0,8$ бара, или, около $0,4 - 0,7$ бара.

Примеры

Следующие примеры иллюстрируют конкретные осуществления изобретения и их различные применения. Они представлены только с целью пояснения и не должны рассматриваться как ограничивающие изобретение.

Пример 1. Приготовление Ga катализатора.

Катализатор **A1** получают пропиткой по влагоёмкости смешанного оксидного носителя La-Zr (NorPro, SZ61156) водным раствором, содержащим 14,77 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,08 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, 0,23 г KNO_3 и 7,3 г деионизированной воды. Катализатор сушат на воздухе при 120°C в течение 5 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **A2** получают пропиткой по влагоёмкости смешанного оксидного носителя Si-Zr (NorPro, SZ61152) водным раствором, содержащим 14,77 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,07 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, 0,23 г KNO_3 и 8,9 г деионизированной воды. Катализатор сушат на воздухе при 120°C в течение 5 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **A3** получают пропиткой по влагоёмкости смешанного оксидного носителя Si-Zr (NorPro, SZ61152) водным раствором, содержащим 10,71 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,06 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, 0,21 г KNO_3 , и 8,86 г деионизированной воды. Катализатор сушат на воздухе при 120°C в течение 5 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **A4** получают пропиткой по влагоёмкости смешанного оксидного носителя Ti-Zr (NorPro, SZ311140) водным раствором, содержащим 10,70 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,22 г KNO_3 , 0,060 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, и 12,93 г деионизированной воды. Катализатор сушат на воздухе при 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **A5** получают пропиткой по влагоёмкости смешанного оксидного носителя Ce-Zr (MelChemical, XZO 1289/01) водным раствором, содержащим 2,33 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,16 г KNO_3 , 0,050 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 7,36 г деионизированной воды. Катализатор сушат на воздухе при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **A6** получают пропиткой по влагоёмкости смешанного оксидного носителя La-Zr (NorPro, SZ61156) водным раствором, содержащим 14,71 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,22 г KNO_3 , 0,0654 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, 3,95 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 7,35 г деионизированной воды. Катализатор сушат на воздухе при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **A7** получают пропиткой по влагоёмкости Si-Zr смешанного оксидного носителя (NorPro, SZ61152) водным раствором, содержащим 3,34 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,21 г KNO_3 , 0,06 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 8,85 г деионизированной воды. Катализатор высушивают на воздухе при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Сравнительный катализатор на основе галлия на носителе из оксида алюминия получают в соответствии с общепринятыми способами.

Таблица 1. Составы Ga катализатора.

Кат.	Смешанный оксидный носитель				Материал пропитки			
	Оксид	% масс.	Оксид	% масс.	Ga (% масс.)	Pt (% масс.)	K (% масс.)	Mg (% масс.)
A1	La_2O_3	10	ZrO_2	90	12	0,1	0,25	-
A2	SiO_2	3,3	ZrO_2	96,7	12	0,1	0,25	-
A3	SiO_2	3,3	ZrO_2	96,7	9	0,1	0,25	-
A4	TiO_2	40	ZrO_2	60	9	0,1	0,25	-
A5	CeO_2	16,5	ZrO_2	83,5	3	0,1	0,25	-
A6	La_2O_3	10	ZrO_2	90	12	0,1	0,25	1
A7	SiO_2	3,3	ZrO_2	96,7	3	0,1	0,25	-
C1	Al_2O_3	100	-	-	3	-	0,1	-

Пример 2. Получение Ce-содержащего Ga катализатора.

Катализатор **B1** получают пропиткой по влагоёмкости Si-Zr смешанного оксидного носителя (NorPro, SZ61152) водным раствором, содержащим 5,18 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,12 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, 0,95 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,22 г KNO_3 и 3,74 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 9,0 г деионизированной воды. Катализатор сушат при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 часов.

Таблица 2. Составы Ce-содержащих Ga катализаторов

Кат.	Смешанный оксидный носитель				Материал пропитки				
	Оксид	% масс.	Оксид	% масс.	Ga (% масс.)	Pt (% масс.)	Ce (% масс.)	K (% масс.)	Mg (% масс.)
B1	La_2O_3	10	ZrO_2	90	4,5	0,1	1	0,25	1

Пример 3. Получение сравнительного катализатора

Катализатор **C2** получают пропиткой по влагоёмкости La-Zr смешанного оксидного носителя (NorPro, SZ61156) водным раствором, содержащим 0,070 г RuCl_3 и 7,32 г DI-воды. Катализатор сушат при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **C3** получают пропиткой по влагоёмкости Si-Zr смешанного оксидного носителя (NorPro, SZ61152) водным раствором, содержащим 0,080 г RuCl_3 и 8,84 г DI-воды. Катализатор сушат при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 550°C на

воздухе в течение 4 часов.

Катализатор **C4** получают пропиткой по влагоёмкости Ti-Zr смешанного оксидного носителя (Norpro, SZ311140) водным раствором, содержащим 0,080 г RuCl_3 и 12,97 г DI-воды. Катализатор сушат при 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

C5 получают пропиткой по влагоёмкости La-Zr смешанного оксидного носителя (NorPro, SZ61156) водным раствором, содержащим 0,16 г RuCl_3 и 7,35 г DI-воды. Катализатор сушат при 120°C в течение 16 часов и прокаливают при 550°C на воздухе в течение 4 часов.

Таблица 3. Сравнительные каталитические композиции

Катализатор	Смешанный оксидный носитель				Материал пропитки Ru (% масс.)
	Оксид	% масс.	Оксид	% масс.	
C2	La_2O_3	10	ZrO_2	90	0,1
C3	SiO_2	3,3	ZrO_2	96,7	0,1
C4	TiO_2	40	ZrO_2	60	0,1
C5	La_2O_3	10	ZrO_2	90	0,2

Пример 4. Дегидрирование изобутана

Композиции катализатора, приготовленные в соответствии с примерами 1 - 3, испытывают в реакторе с неподвижным слоем. Исходный материал, содержащий 100% мол. изобутана, пропускают через слой катализатора объёмом 15 мл при общем давлении 0,5 бар при часовой скорости потока жидкости $2,1 \text{ ч}^{-1}$ (LHSV) при температуре в диапазоне $540 - 600^\circ\text{C}$. Концентрацию продукта на выходе из реактора контролируют с помощью проточного газового хроматографа (ГХ). Результаты представлены в таблице 4 ниже.

Таблица 4. Дегидрирование изобутана

	T ($^\circ\text{C}$)	Степень превращения изобутана (% масс.)	Селективность по изобутилену (% масс.)
C1	540	17,2	84,7
A1	540	47,2	80,7
A2	540	46,4	66,6
A3	540	48,5	66,6
A4	540	35,7	72,6
A5	540	25,6	83,9

A6	540		43,5	85,7
B1	540		35,7	84,8
C1	540		33,1	78,6
C2	540		11,1	74,8
C3	540		16,3	71,9
C4	540		28,2	71,2

Результаты, представленные в таблице 4, показывают, что Ga-содержащие катализаторы обеспечивают эффективность дегидрирования углеводородов, сравнимую или превосходящую обычные катализаторы на основе оксида алюминия, и катализаторы на носителе на основе циркония, в которых отсутствует галлий.

Пример 5. Дегидрирование пропана

Композиции катализатора, приготовленные в соответствии с примерами 1-3, испытывают в реакторе с неподвижным слоем. Исходный материал, содержащий 100% мол. пропана, пропускают через слой катализатора объемом 15 мл при общем давлении 0,5 бар при часовой скорости потока жидкости $2,1 \text{ ч}^{-1}$ (LHSV) и температуре в диапазоне 540 – 600°C. Концентрацию продукта на выходе из реактора контролируют с помощью проточного газового хроматографа (ГХ). Результаты представлены в таблице 5 ниже.

Таблица 5. Дегидрирование пропана

	T (°C)	Степень превращения пропана (% масс.)	Селективность по пропилену (% масс.)
C1	540	11,0	87,8
A3	540	24,9	78,6
A4	540	30,0	67,9
A5	540	15,4	74,6
B1	540	18,6	78,1
C2	540	17,2	57,1
C3	540	9,9	55,4
C4	540	16,5	72,8

Результаты, представленные в таблице 5, показывают, что катализаторы обеспечивают эффективность дегидрирования углеводородов, сравнимую или превосходящую обычные катализаторы на основе оксида алюминия, и катализаторы на носителе на основе циркония, в которых отсутствует галлий.

Пример 6. Дегидрирование пропана

Композиции катализаторов C2-C5, медь-содержащий катализатор без галлия, полученный способом, подобным способу примера 3 (C6, показан в таблице 6 ниже), носитель без материала пропитки (C7, показанный в таблице 6 ниже) и коммерчески доступный хромовый катализатор на носителе из оксида алюминия испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным способу примера 4, при температуре 538°C. Результаты по активности и селективности представлены на фиг. 1 – 2.

Таблица 6. Сравнительные каталитические композиции

Кат.	Смешанный оксидный носитель				Материалы пропитки
	Оксид	% масс.	Оксид	% масс.	Cu (% масс.)
C6	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	0,1
C7	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	

Из протестированных каталитических композиций, не содержащих хрома, катализатор C2 показал лучшую степень превращения изобутана, 33%, но все же показал активность на 20% ниже, чем у коммерческих хромовых катализаторов на носителе из оксида алюминия (см. фиг. 1). Введение 0,1% масс. рутения (C2) улучшает степень превращения изобутана с 2,6% (C7) до 33%, но при 0,2% масс. (C5) степень превращения изобутана снижается до 28,2% (см. фиг. 2). Кроме того, выход кокса увеличивается с введением рутения (см. фиг. 2).

Пример 7. Дегидрирование пропана

Композиции катализаторов A1-A2, катализаторы, полученные способом, подобным способу примера 1 (A7-A9, показанным в таблице 6 ниже), и коммерчески доступный хром-алюминиевый катализатор испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным примеру 4, при температуре 540°C. Результаты активности и селективности представлены на фиг. 3.

Таблица 7. Ga каталитические композиции

Катализатор	Смешанный оксидный носитель				Материал пропитки			
	Оксид	% масс.	Оксид	% масс.	Ga (% масс.)	Pt (% масс.)	K (% масс.)	Mg (% масс.)
A7	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	3	0,1	0,25	-
A8	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	6	0,1	0,25	-
A9	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	9	0,1	0,25	-

Как показано на графике фиг. 5, при увеличении содержания Ga с 3% масс. (A7) до 6% масс. (A8) степень превращения изобутана увеличивается с 23,8% до 36,8% (увеличение на 54,6%). Когда содержание Ga увеличивается до 9% масс. (A9), степень превращения изобутана увеличивается до 45% (увеличение на 22,3%). Когда содержание Ga увеличивается до 12% масс. (A1), степень превращения изобутана увеличивается только на 0,5%, что свидетельствует о плато активности катализатора. Селективность по изобутану снижается приблизительно линейно, с 85,8% до 80,7%, при увеличении содержания Ga с 3% масс. (A7) до 12% масс. (A1).

Активность и селективность A1, который показал наилучшие характеристики композиций катализатора, не содержащих хрома, представленные на фиг. 3, соответственно на 4% и 11% ниже, чем у хромового катализатора на носителе из оксида алюминия. Катализатор A1, нанесённый на La-Zr, показал аналогичную активность, но на 14,2% более высокую селективность, чем селективность A2, нанесённой на Si-Zr.

Пример 8. Цикл дегидрирования пропана

Композиции катализатора примера 7 испытывают способом, аналогичным способу примера 4, в течение трёх последовательных циклов. Результаты активности для каждого цикла представлены на фиг. 4. Как показано на фиг. 4, катализаторы, не содержащие хрома, показали хорошую стабильность в начале цикла (SOR).

Пример 9. Старение катализатора

Для оценки долговременной стабильности каталитических композиций катализаторы A1-A2 и A7-A9 и коммерчески доступный хром-алюминиевый катализатор подвергают умеренному старению при 650°C в течение 300 окислительно-восстановительных циклов. Результаты активности до и после старения представлены на фиг. 5. Большинство катализаторов показывают различные степени потери активности, хотя степень превращения изобутана для катализатора A2 увеличивается на ~4%. Примечательно, что абсолютное изменение степени превращения изобутана после старения было одинаковым среди катализаторов на основе La-Zr (A7-A9, A1); соответственно, композиции катализатора с высоким содержанием Ga показывают относительно более низкую дезактивацию. Абсолютное и относительное снижение выхода изобутилена для катализаторов, нанесённых на La-Zr, аналогично (A7, A8) или лучше, чем (A9, A1), сравнительных хром-алюминиевых катализаторов. Выход изобутилена на катализаторе A2 до старения на ~20% ниже, чем на хром-алюминиевом катализаторе, из-за его относительно более низкой селективности. Однако после старения выход изобутилена на катализаторе A2 увеличивается, тогда как выход на хромовом катализаторе на носителе из оксида алюминия уменьшается.

Дополнительные аспекты раскрытия представлены в следующих пронумерованных осуществлениях, которые могут быть объединены любым логически и технически согласованным образом.

Осуществление 1. Прокалённая каталитическая композиция для дегидрирования, включающая смешанный оксидный носитель, включающий, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония, причём смешанный оксидный носитель присутствует в композиции в количестве около 40 - 99,9% масс.; и нанесённый на носитель галлий, присутствующий в композиции в количестве около 0,1 - 30% масс. (например, в форме любой кристаллической/аморфной фазы оксида галлия), в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

Осуществление 2. Каталитическая композиция по осуществлению 1, в которой галлий присутствует в количестве около 1 - 20% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

Осуществление 3. Каталитическая композиция по осуществлению 1, в которой галлий присутствует в количестве около 3 - 15% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

Осуществление 4. Каталитическая композиция по осуществлению 1, дополнительно включающая один или несколько первичных промоторов, выбранных из платины, иридия, лантана, цинка, железа, родия, палладия и рутения, присутствующих в композиции в количестве около 0,01 - 5% масс., в пересчёте на прокалённый оксид.

Осуществление 5. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 4, в которой платиновый промотор нанесён на носитель в количестве около 0,05 - 0,5% масс., в пересчёте на прокалённый PtO_2 .

Осуществление 6. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 5, в которой платиновый промотор нанесён на носитель в количестве около 0,01 - 1% масс. в пересчёте на прокалённый PtO_2 .

Осуществление 7. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 6, дополнительно включающая, нанесённые на носитель, один или несколько вторичных промоторов, выбранных из калия, натрия, цезия, лития, кальция, магния, стронция и бария, присутствующих в композиции в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,1 - 10% масс., или, около 0,01 - 5% масс., в пересчёте на прокалённый оксид.

Осуществление 8. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 7, в которой калий нанесён на носитель в количестве около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый K_2O .

Осуществление 9. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 8, в которой магний нанесён на носитель в количестве около 0,01 - 2% масс., в пересчёте на прокалённый MgO .

Осуществление 10. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 9, в которой церий нанесён на носитель в количестве около 0,5 - 15% масс., например, около 0,5 - 10% масс. или около 0,5 - 5% масс., в пересчёте на прокалённый CeO_2 .

Осуществление 11. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 10, в которой смешанный оксидный носитель присутствует в общей каталитической композиции в количестве около 70 - 97% масс.

Осуществление 12. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 11, в которой смешанный оксидный носитель включает, по меньшей мере, около 80% масс., по меньшей мере, около 90% масс., или, по меньшей мере, около 95% масс. оксида циркония.

Осуществление 13. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 12, в которой смешанный оксидный носитель включает оксид одного или нескольких элементов из лантана, церия, кремния, титана, вольфрама и иттрия.

Осуществление 14. Каталитическая композиция по п. 13, в которой общее количество оксидов циркония, лантана, церия, кремния, титана, вольфрама и иттрия в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 95% масс., например, по меньшей мере, 98% масс.

Осуществление 15. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 12, в которой смешанный оксидный носитель включает оксид одного или нескольких элементов из лантана, церия, титана, вольфрама и иттрия.

Осуществление 16. Каталитическая композиция по осуществлению 15, в которой общее количество оксидов циркония, лантана, церия, титана, вольфрама и иттрия в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 95% масс., например, по меньшей мере, 98% масс.

Осуществление 17. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 16, в которой смешанный оксидный носитель включает около 80 - 99% масс. оксида циркония; и около 1 - 20% масс. оксида одного или нескольких элементов из лантана, кремния и церия.

Осуществление 18. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 16, в которой смешанный оксидный носитель включает около 50 - 75% масс. оксида циркония и около 25 - 50% масс. оксида титана.

Осуществление 19. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 18, в которой смешанный оксидный носитель включает менее около 2% масс., например, менее около 1% масс., или менее около 0,1% масс. диоксида кремния.

Осуществление 20. Каталитическая композиция по осуществлению 1 - 19, в которой смешанный оксидный носитель включает менее около 2% масс., например, менее

около 1% масс., или менее около 0,1% масс. оксида алюминия.

Осуществление 21. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 20, в которой композиция включает смешанный оксидный носитель, присутствующий в композиции в количестве около 75 - 99% масс., или, около 83,5 - 98,85% масс.; галлий, присутствующий в композиции в количестве около 1 - 20% масс., или около 1 - 15% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 ; и платиновый первичный промотор, присутствующий в композиции в количестве около 0,05 - 1% масс., или, около 0,05 - 0,5% масс., в пересчёте на прокалённый PtO_2 .

Осуществление 22. Каталитическая композиция осуществлению 21, в которой композиция дополнительно включает калиевый вторичный промотор, присутствующий в композиции в количестве около 0,1 - 2% масс. или около 0,1 - 1% масс., в пересчёте на прокалённый K_2O .

Осуществление 23. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 22, в которой композиция включает менее 0,2% масс. хрома.

Осуществление 24. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 23, в которой композиция включает менее 0,2% масс. железа.

Осуществление 25. Композиция катализатора по осуществлениям 1 - 24, в которой композиция включает менее 1% масс. лантанидов, отличных от лантана и церия.

Осуществление 26. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 25, в которой общее количество смешанного оксидного носителя, оксида галлия, одного или нескольких первичных промоторов, одного или нескольких вторичных промоторов и оксида церия составляет, по меньшей мере, около 80% масс., по меньшей мере, около 85% масс., по меньшей мере, около 90% масс., по меньшей мере, около 95% масс., по меньшей мере, около 97,5% масс., или, по меньшей мере, около 99% масс. каталитической композиции.

Осуществление 27. Способ получения каталитической композиции для дегидрирования в соответствии с осуществлениями 1 - 26, включающий получение смешанного оксидного носителя, включающего, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония; нанесение на смешанный оксидный носитель одного или нескольких источников галлия и любых первичных или вторичных промоторов и церия, присутствующих в каталитической композиции; и прокаливание нанесённой композиции, сформированной таким образом.

Осуществление 28. Способ по осуществлению 27, в котором температура прокаливания находится в диапазоне около 250 - 850°C.

Осуществление 29. Способ по осуществлению 27, в котором температура

прокаливания находится в диапазоне около 400 - 700°C.

Осуществление 30. Способ по осуществлениям 27 - 29, в котором один или несколько источников галлия и любых первичных или вторичных промоторов и церия, присутствующих в каталитической композиции, наносят на смешанный оксидный носитель с использованием пропитки.

Осуществление 31. Каталитическая композиция по осуществлениям 1 - 26, изготовленная способом по любому из осуществлений 26 - 29.

Осуществление 32. Способ дегидрирования углеводородов, включающий контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией по осуществлениям 1 - 26 или 31.

Осуществление 33. Способ по осуществлению 32, в котором углеводородное сырьё включает один или несколько C₃-C₅ алканов.

Осуществление 34. Способ по осуществлению 33, в котором углеводородное сырьё включает изобутан.

Осуществление 35. Способ по осуществлению 33, в котором углеводородное сырьё включает пропан.

Осуществление 36. Способ по осуществлениям 32 - 35, в котором углеводородное сырьё контактирует с катализатором с объёмной скоростью в диапазоне около 0,1 - 2 ч⁻¹ LHSV.

Осуществление 37. Способ по осуществлениям 32 - 36, в котором дегидрирование проводят при температуре в диапазоне около 400 - 750°C.

Осуществление 38. Способ по осуществлениям 32 - 37, в котором дегидрирование проводят при давлении в диапазоне около 0,1 - 1 бар.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Прокалённая каталитическая композиция дегидрирования, включающая смешанный оксидный носитель, включающий, по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония, причём смешанный оксидный носитель присутствует в композиции в количестве около 40 - 99,9% масс.; и нанесённый на носитель галлий, присутствующий в композиции в количестве около 0,1 - 30% масс. (например, в форме любой кристаллической/аморфной фазы оксида галлия), в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

2. Каталитическая композиция по п. 1, в которой галлий присутствует в количестве около 3 - 15% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 .

3. Каталитическая композиция по п. 1 или 2, дополнительно включающая нанесённый на носитель один или несколько первичных промоторов, выбранных из платины, иридия, лантана, цинка, железа, родия, палладия и рутения, присутствующих в композиции в количестве около 0,01 - 5% масс., в пересчёте на прокалённый оксид.

4. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 3, в которой платиновый промотор нанесён на носитель в количестве около 0,01 - 1% масс. в пересчёте на прокалённый PtO_2 .

5. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 4, дополнительно включающая нанесённые на носитель один или несколько вторичных промоторов, выбранных из калия, натрия, цезия, лития, кальция, магния, стронция и бария, присутствующих в композиции в количестве около 0,01 - 15% масс., например, около 0,1 - 10% масс., или около 0,01 - 5% масс., в пересчёте на прокалённый оксид.

6. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 5, в которой смешанный оксидный носитель включает, по меньшей мере, около 80% масс., по меньшей мере, около 90% масс., или, по меньшей мере, около 95% масс. оксида циркония.

7. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 6, в которой общее количество оксидов циркония, лантана, церия, кремния, титана, вольфрама и иттрия в смешанном оксидном носителе составляет, по меньшей мере, 95% масс., например, по меньшей мере 98% масс.

8. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 7, в которой смешанный оксидный носитель включает менее около 2% масс., например, менее около 1% масс., или менее около 0,1% масс. диоксида кремния.

9. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 8, в которой смешанный оксидный носитель включает менее около 2% масс., например, менее около 1% масс., или менее около 0,1% масс. оксида алюминия.

10. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 9, в которой композиция

включает смешанный оксидный носитель, присутствующий в композиции в количестве около 75 - 99% масс., или около 83,5 - 98,85% масс.; галлий, присутствующий в композиции в количестве около 1 - 20% масс., или около 1 - 15% масс., в пересчёте на прокалённый Ga_2O_3 ; и платиновый первичный промотор, присутствующий в композиции в количестве около 0,05 - 1% масс., или около 0,05 - 0,5% масс., в пересчёте на прокалённый PtO_2 .

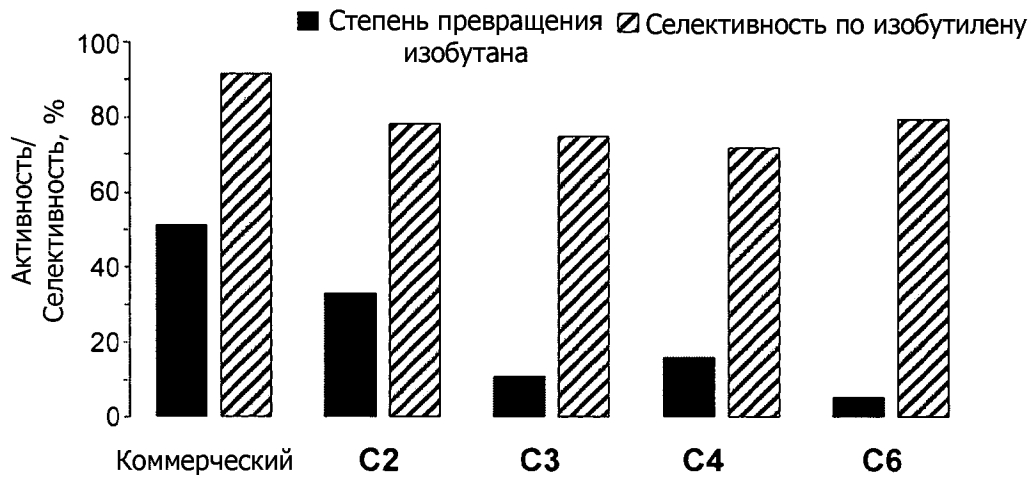
11. Каталитическая композиция по п. 10, в которой композиция дополнительно включает калиевый вторичный промотор, присутствующий в композиции в количестве около 0,1 - 2% масс. или около 0,1 - 1% масс., в пересчёте на прокалённый K_2O .

12. Каталитическая композиция по любому из пп. 1 - 11, в которой композиция включает менее 0,2% масс. хрома и менее 0,2% масс. железа.

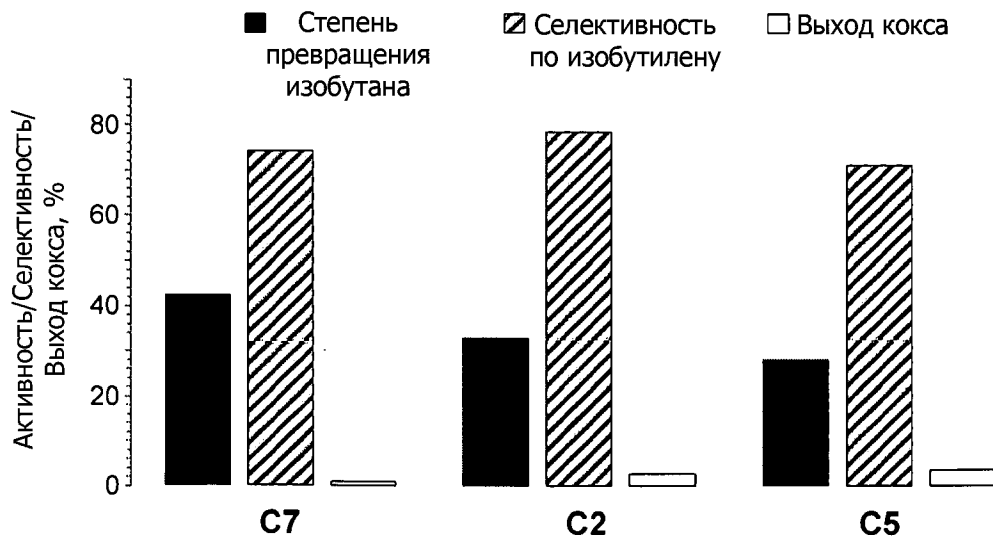
13. Способ приготовления каталитической композиции дегидрирования по любому из пп. 1 - 12, включающий приготовление смешанного оксидного носителя, включающего по меньшей мере, около 50% масс. оксида циркония; нанесение на смешанный оксидный носитель одного или нескольких источников галлия и любых первичных или вторичных промоторов и церия, присутствующих в каталитической композиции; и прокалывание нанесённой композиции, сформированной таким образом.

14. Способ дегидрирования углеводородов, включающий контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией по любому из пп. 1 - 12.

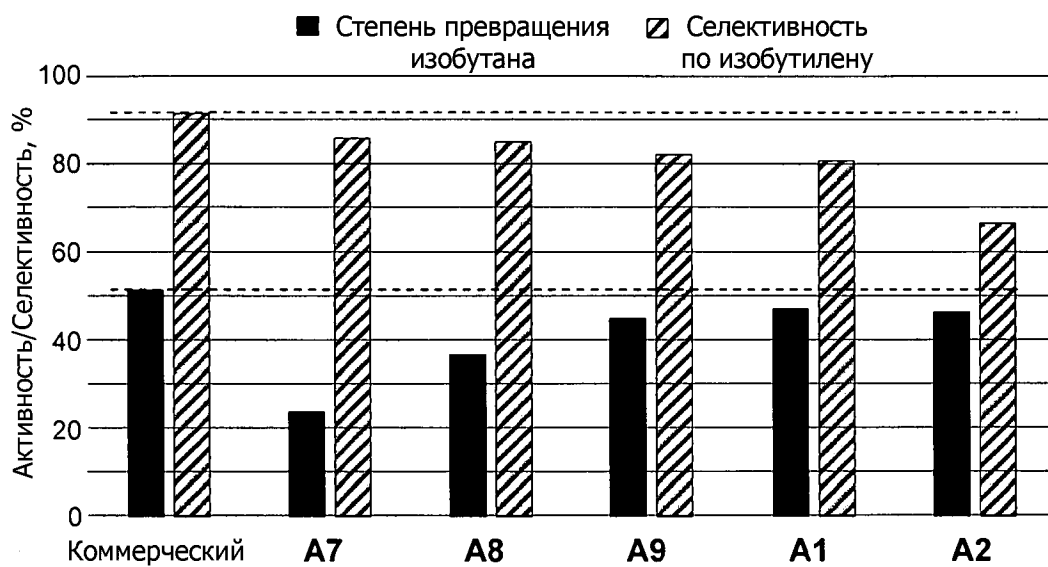
15. Способ по п. 14, в котором углеводородное сырьё включает один или несколько C_3 - C_5 алканов, и углеводородное сырьё контактирует с катализатором с объёмной скоростью в диапазоне около 0,1 - 2 ч^{-1} LHSV, дегидрирование проводят при температуре в диапазоне около 400 - 750°C, и дегидрирование проводят при давлении в диапазоне около 0,1 - 1 бара.



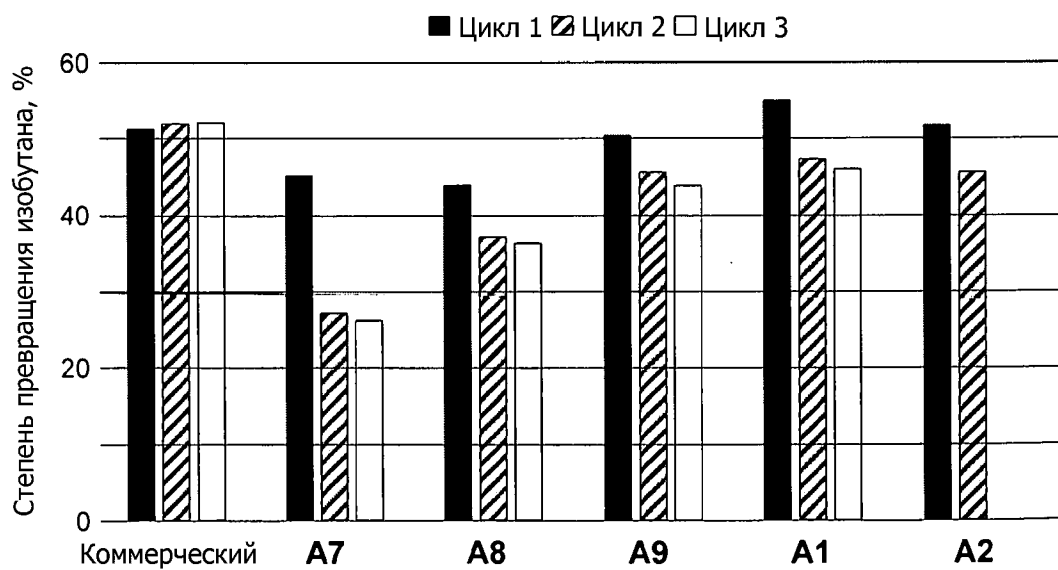
Фиг. 1



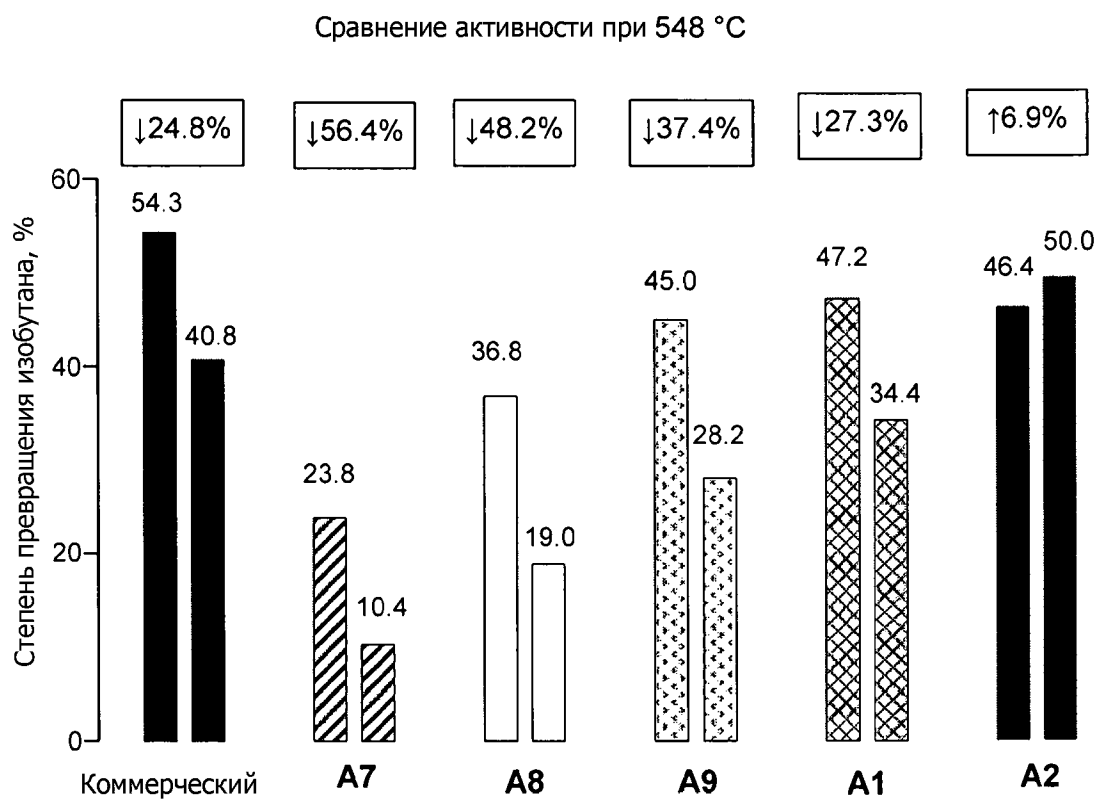
Фиг. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4



Фиг. 5