

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191028** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.07.01

(22) Дата подачи заявки
2019.09.30

(51) Int. Cl. **B01J 23/63** (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
C07B 35/04 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(31) **62/752,380**

(32) **2018.10.30**

(33) **US**

(86) **PCT/US2019/053725**

(87) **WO 2020/091926 2020.05.07**

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CH)**

(72) Изобретатель:

**Фридман Владимир З., Син Жун,
Грини Мэтт, Лоуи Дэвид, Лагмайр
Клаус Дж. (US)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к катализаторам дегидрирования на основе одного или нескольких определенных элементов из группы 13 и группы 14, которые, кроме того, включают дополнительные металлические компоненты, к способам изготовления таких катализаторов и к способам дегидрирования углеводородов при использовании таких катализаторов. В одном аспекте изобретения предлагается прокаленный катализатор дегидрирования, который включает основной компонент P1, выбранный из группы, состоящей из Ga, In, Tl, Ge, Sn и Pb и их комбинаций; основной компонент P2, выбранный из лантанидов; промотор M1, выбранный из группы, состоящей из Ni, Pd и Pt; промотор M2, выбранный из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, носителя и диоксида кремния-оксида алюминия.

A1

202191028

202191028

A1

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

Это изобретение в целом относится к каталитическим материалам и способам их получения и использования. Более конкретно, настоящее изобретение относится к катализаторам дегидрирования на основе одного или нескольких элементов группы 13 и 14, которые кроме того включают дополнительные металлические компоненты, к способам получения таких катализаторов и к способам дегидрирования углеводородов с использованием таких катализаторов.

Уровень техники

Дегидрирование алканов это признанный процесс производства различных полезных углеводородных продуктов, такой как дегидрирование пропана для получения пропена для использования в полимерной промышленности, дегидрирование н-бутана для получения н-бутена или алкилата и бутадиена, полезных при производстве шин, и дегидрирование изобутана для получения изобутилена, пригодного для превращения в метил-трет-бутиловый эфир, изооктан и алкилаты для дополнения и обогащения бензинов. Современные коммерческие катализаторы, используемые для каталитического дегидрирования легких алканов, включают катализаторы $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые используются в течение десятилетий

Катализаторы дегидрирования $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обычно содержат большую часть хрома в степени окисления Cr(III) на поверхности оксида алюминия. Вместе с тем, остается небольшое количество Cr(VI) , который является канцерогенным и, таким образом, представляет опасность для здоровья при обращении с катализатором и его эксплуатации. Они также могут вызвать значительное загрязнение окружающей среды.

На протяжении приблизительно двух десятилетий были известны катализаторы дегидрирования на галлиевой основе. Обычно они не являются опасными, и их применение не представляет собой значительной проблемы для окружающей среды. Однако, данным катализаторам свойственны ограничения по активности и стабильности, в особенности для коммерчески важного дегидрирования пропана.

В соответствии с этим, сохраняется потребность в катализаторах дегидрирования, которые обеспечивают получение улучшенных активности и стабильности, в особенности при дегидрировании пропана.

Раскрытие изобретения

Одним из аспектов изобретения является прокаленный катализатор

дегидрирования, содержащий:

основной компонент P1, выбранный из группы, состоящей из Ga, In, Tl, Ge, Sn и Pb и их комбинаций, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 20 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце;

основной компонент P2, выбранный из лантанидов, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 10 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце;

промотор M1, выбранный из группы, состоящей из Ni, Pd и Pt, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 10 ч./млн. до примерно 500 ч./млн., в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце;

промотор M2, выбранный из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 3 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце; а также

носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, присутствующий в композиции в количестве от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.%, в пересчете на оксид в прокаленном образце.

Другой аспект изобретения представляет собой способ дегидрирования углеводородов, который включает контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией, описанной в данном документе.

Другие аспекты изобретения будут очевидны специалисту в данной области техники ввиду в свете раскрытия, сделанного в данном документе.

Подробное описание изобретения

Конкретные детали, показанные в данном документе, приведены только в качестве примера и в целях иллюстративного обсуждения предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения и представлены в целях предоставления того, что считается наиболее полезным и легко понятным описанием принципов и концептуальных аспектов различных вариантов осуществления изобретения. В связи с этим отсутствуют попытки показать структурные детали изобретения более подробно, чем это необходимо для фундаментального понимания изобретения, при этом описание с чертежами и/или примерами делает очевидным для специалистов в данной области техники, как несколько форм изобретения могут быть реализованы на практике. Таким образом, перед описанием раскрытых процессов и устройств следует понимать, что описанные здесь аспекты не ограничиваются конкретными вариантами осуществления, устройствами или конфигурациями и, как таковыми, и могут, конечно, варьироваться. Также следует

понимать, что используемая здесь терминология предназначена только для описания конкретных аспектов и, если здесь не указано иное, не предназначена для ограничения.

Термины «один», «некий», «данный» и аналогичные, используемые в контексте описания изобретения (особенно в контексте следующей формулы изобретения), должны толковаться как охватывающие как единственное, так и множественное число, если иное не указано в данном документе или явно не противоречит контексту. Перечисление диапазонов значений предназначено для использования в качестве сокращенного метода индивидуальной ссылки на каждое отдельное значение, попадающее в этот диапазон. Если не указано иное, каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было отдельно изложено в данном документе. В данном документе диапазоны могут быть выражены как от «примерно» одного конкретного значения и/или до «примерно» другого конкретного значения. Когда диапазон выражен таким образом, то другой аспект включает от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения. Точно так же, когда значения выражаются с использованием слова «примерно», следует понимать, что конкретное значение образует другой аспект изобретения. Далее следует понимать, 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 в данном документе, могут быть выполнены с любым подходящим порядком стадий, если иное не указано в данном документе или иным образом явно не противоречит контексту. Использование любых и всех примеров или иллюстративного описания (например, «такой как»), представленных в данном документе, предназначено просто для лучшего раскрытия изобретения и не налагает ограничения на объем заявленного изобретения. Никакие формулировки в описании не следует истолковывать как указывающие на какой-либо не заявленный элемент, существенный для практического применения изобретения.

Если контекст явно не требует иного, во всем описании и формуле изобретения слова «содержит», «содержащий» и т.п. следует толковать во включающем смысле, а не в исключаящем или исчерпывающем смысле; то есть в смысле «включая, но не ограничиваясь». Слова, использующие единственное или множественное число, также включают множественное и единственное число соответственно. Кроме того, слова «здесь», «выше» и «ниже» и слова аналогичного значения, когда они используются в этом описании, будут относиться к этому описанию в целом, а не к каким-либо частям описания.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, каждый вариант осуществления, раскрытый в данном документе, может включать, состоять по существу из

или состоять из своего конкретного заявленного элемента, стадии, ингредиента или компонента. Используемый здесь термин «содержит» или «содержится» означает включает, но не ограничивается ими, и допускает включение неуказанных элементов, стадий, ингредиентов или компонентов, даже в больших количествах. Переходная фраза «состоящий из» исключает любой неуказанный элемент, стадию, ингредиент или компонент. Фраза «состоящий по существу из» ограничивает объем варианта осуществления указанными элементами, стадиями, ингредиентами или компонентами, а также теми, которые существенно не влияют на вариант осуществления.

Если не указано иное, все числа, выражающие количества ингредиентов, свойства, такие как молекулярная масса, условия реакции и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать, как предваряемые во всех случаях термином «примерно». Соответственно, если не указано иное, числовые параметры, изложенные в описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными и могут варьироваться в зависимости от желаемых свойств, которые стремятся получить с помощью настоящего изобретения. По крайней мере, а не как попытка ограничить применение доктрины эквивалентов к объему формулы изобретения, каждый числовой параметр должен по меньшей мере толковаться в свете количества сообщенных значащих цифр и с применением обычных методов округления. Когда требуется дополнительная ясность, термин «примерно» имеет значение, разумно приписываемое ему специалистом в данной области техники, при использовании в сочетании с заявленным числовым значением или диапазоном, т.е. обозначает несколько большее или несколько меньшее, чем указанное значение или диапазон, в пределах диапазона $\pm 20\%$ от указанного значения; $\pm 19\%$ от указанного значения; $\pm 18\%$ от указанного значения; $\pm 17\%$ от указанного значения; $\pm 16\%$ от указанного значения; $\pm 15\%$ от указанного значения; $\pm 14\%$ от указанного значения; $\pm 13\%$ от указанного значения; $\pm 12\%$ от указанного значения; $\pm 11\%$ от указанного значения; $\pm 10\%$ от указанного значения; $\pm 9\%$ от указанного значения; $\pm 8\%$ от указанного значения; $\pm 7\%$ от указанного значения; $\pm 6\%$ от указанного значения; $\pm 5\%$ от указанного значения; $\pm 4\%$ от указанного значения; $\pm 3\%$ от указанного значения; $\pm 2\%$ от указанного значения; или $\pm 1\%$ от указанного значения.

Несмотря на то, что числовые диапазоны и параметры, определяющие широкий объем изобретения, являются приблизительными, числовые значения, изложенные в конкретных примерах, указаны с максимально возможной точностью. Однако любое числовое значение по своей природе содержит определенные ошибки, являющиеся обязательным результатом стандартного отклонения в соответствующих испытательных измерениях.

Группы альтернативных элементов или вариантов осуществления изобретения, раскрытые в данном документе, не должны рассматриваться как ограничения. Каждый член группы может упоминаться и заявляться индивидуально или в любой комбинации с другими членами группы или другими элементами, указанными в описании. Предполагается, что один или несколько членов группы могут быть включены в группу или исключены из нее по причинам удобства и/или патентоспособности. При любом таком включении или удалении считается, что описание содержит группу в измененном виде, что соответствует письменному описанию всех групп Маркуша, используемых в прилагаемой формуле изобретения

Здесь описаны некоторые варианты осуществления этого изобретения, включая лучший способ, известный изобретателям, для осуществления изобретения. Конечно, вариации этих описанных вариантов осуществления 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, что изобретение будет реализовано на практике иначе, чем конкретно описано в данном документе. Соответственно, это изобретение включает в себя все модификации и эквиваленты предмета изобретения, изложенного в прилагаемой формуле изобретения, как это разрешено применяемым законодательством. Более того, любая комбинация вышеописанных элементов во всех их возможных вариациях охватывается изобретением, если иное не указано в данном документе или иным образом явно не противоречит контексту.

Кроме того, по всему ходу изложения данного описания изобретения были сделаны многочисленные ссылки на патенты и печатные публикации. Каждая из процитированных ссылок и печатных публикаций во всей своей полноте посредством ссылки на нее индивидуально включается в настоящий документ.

В заключение, следует понимать, что варианты осуществления изобретения, раскрытые в данном документе, иллюстрируют принципы настоящего изобретения. Другие модификации, которые можно использовать, входят в объем изобретения. Таким образом, в качестве примера, но не ограничения, альтернативные конфигурации настоящего изобретения могут быть использованы в соответствии с изложенными здесь идеями. Соответственно, настоящее изобретение не ограничивается тем, что в точности показано и описано.

В различных аспектах изобретение относится к композициям катализаторов дегидрирования, которые включают основные компоненты, выбранные из определенных

элементов группы 13 и 14, основные компоненты, выбранные из лантанидов, промотор, выбранный из определенных элементов группы 10, промотор, выбранный из определенных элементов группы 1 и группы 2 и носитель из диоксида кремния и оксида алюминия. Описание демонстрирует, что такие катализаторы, которые преимущественно могут не содержать хромосодержащих материалов, могут демонстрировать характеристики, сравнимые или даже лучшие, чем у обычных, коммерчески доступных катализаторов.

Одним из аспектов изобретения является прокаленная каталитическая композиция дегидрирования. Каталитическая композиция включает основной компонент P1, выбранный из группы, состоящей из Ga, In, Tl, Ge, Sn и Pb и их комбинаций, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 20 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. Каталитическая композиция также включает основной компонент P2, выбранный из лантанидов (например, La, Ce, Nd и их комбинации), присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 10 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. Каталитическая композиция дополнительно включает промотор M1, выбранный из группы, состоящей из Ni, Pd и Pt и их комбинаций, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне от примерно 10 ч./млн до примерно 500 ч./млн в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. Каталитическая композиция дополнительно включает промотор M2, выбранный из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr и Ba и их комбинаций, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 3 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. И композиция катализатора включает носитель из диоксида кремния-оксида алюминия, S1, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.% в пересчете на оксид в прокаленном образце.

Используемые здесь термины «оксид алюминия» и «диоксид кремния» включают оксид алюминия и диоксид кремния соответственно. Используемый здесь термин «оксид», включая, например, «смешанный оксид», «оксид алюминия», «диоксид кремния» и т.д., включает оксиды во всех формах и кристаллических фазах. Например, «оксид алюминия» включает Al_2O_3 , Al_2O_x , где x находится в диапазоне от 1 до 3, и т.д. Если не указано иное, независимо от фактической стехиометрии оксида, оксиды рассчитываются как наиболее стабильный оксид с точки зрения массовых процентов. Например, специалисту в данной области техники будет понятно, что нестехиометрический оксид алюминия или даже другая форма алюминия может быть рассчитана как Al_2O_3 для целей

определения массовых процентов. Более того, если не указано иное, композиции описаны на основе прокаленных материалов.

Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что P1 действует как основной каталитический компонент в реакциях дегидрирования, которым содействует описанные здесь каталитические композиции. Как описано выше, в одном аспекте композиции по раскрытию, P1, выбранный из группы, состоящей из Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb и их комбинаций, присутствует в количестве в диапазоне примерно 0,05 мас.% до примерно 20 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В некоторых других вариантах реализации композиций, описанных в данном документе, P1 выбран из Ga, Ge, In, Sn и Tl. Например, в некоторых вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P1 представляет собой (или включает) Ga. В других вариантах реализации P1 представляет собой (или включает) In, Sn и/или Tl.

В некоторых вариантах реализации композиций, описанных в документе, P1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 17,5 мас.% или от примерно 0,05 мас.% до примерно 15 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 12,5 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 7,5 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 5 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 0,25 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 0,5 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 0,75 мас.% до от примерно 20 мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 1,5 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 2 мас.% до примерно 20 мас.%, или примерно 2,5 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 5 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 7,5 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 10 мас.% до примерно 20 мас.%, или примерно 12,5 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 15 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 17,5 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 15 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 12,5 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 10 мас.%, или примерно 0,5 мас.% t o около 7,5 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что P2 действует как основной каталитический компонент в реакциях дегидрирования, как основной каталитический компонент в реакциях дегидрирования, которым содействует описанные здесь каталитические композиции. Как описано выше, в одном аспекте композиций P2, выбранный из лантанидов, присутствует в количестве в

диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 10 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В некоторых вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P2 выбран из La, Ce и Nd. Например, в определенных вариантах осуществления композиций, как описано в данном документе, P2 представляет собой (или включает) Ce. В других вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P2 представляет собой (или включает) La. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P2 представляет собой (или включает) Ce и La. В других вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P2 представляет собой (или включает) Nd.

В некоторых вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P2 присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 9 мас.% или от примерно 0,05 мас.% до примерно 8 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 7 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 6 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 5 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 4 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 2 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 1 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до от примерно 10 мас.%, или от примерно 0,25 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 0,5 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 0,75 мас.% до примерно 10 мас.%, или примерно 1 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 1,5 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 2 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 3 мас.% до примерно 10 мас.%, или примерно 4 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 5 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 9 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 8 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 7 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 6 мас.%, или от примерно 0,25 мас.% до примерно 5 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

Как описано выше, в одном аспекте композиций по раскрытию, M1, выбранный из группы, состоящей из Ni, Pd и Pt, присутствует в количестве в диапазоне от примерно 10 до примерно 500 ч./млн, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, M1 выбран из Pd и Pt. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, M1 представляет собой (или включает) Pt. В других вариантах реализации композиций, как иначе описано в данном документе, M1 представляет собой (или включает) Pd.

В некоторых вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, M1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 10 ч./млн. до

примерно 450 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 400 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 350 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 300 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 250 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 200 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 150 ч./млн., или от примерно 10 ч./млн. до примерно 100 ч./млн., или около 25 до примерно 500 ч./млн., или от примерно 50 до примерно 500 ч./млн., или от примерно 75 до примерно 500 ч./млн., или от примерно 100 до примерно 500 ч./млн., или от примерно 150 до примерно 500 ч./млн., или от примерно 200 до примерно 500 ч./млн. ч./млн., или от около 250 ч./млн. до около 500 ч./млн., или от около 300 ч./млн. до около 500 ч./млн., или от около 250 ч./млн. до около 500 ч./млн., или от около 25 ч./млн. до около 450 ч./млн., или от около 50 ч./млн. до около 400 ч./млн., или около 75 ч./млн. до примерно 350 ч./млн. или от примерно 100 ч./млн. до примерно 300 ч./млн. в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

Как описано выше, в одном аспекте композиций по изобретению, M2, выбранный из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, присутствует в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 3 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В определенных вариантах реализации композиций, описано в данном документе, M2 выбран из Li, Na, K, Cs и Ba. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, M2 представляет собой (или включает) K. В одном примере, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, M2 представляет собой (или включает) Ba и K (например, где P2 представляет собой или включает в себя Ce).

В определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, M2 присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 2,75 мас.% или от примерно 0,05 мас.% до примерно 2,5 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 2,25 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 2 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 1,75 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 1,5 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 1,25 мас.%, или от примерно 0,05 мас.% до примерно 1 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 0,25 мас.% до от примерно 3 мас.%, или от примерно 0,5 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 0,75 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 3 мас.%, или примерно 1,25 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 1,5 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 1,75 мас.% до примерно 3 мас.%, или от примерно 2 мас.% до примерно 3 мас.%, или примерно 0,1 мас.% до примерно 2,5 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 2 мас.%, или от

примерно 0,1 мас.% до примерно 1,75 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 1,5 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 1,25 мас.% или от примерно 0,1 мас.% до примерно 1 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

Например, в некоторых вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, P1 (например, Ga) присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,1 мас.% до примерно 10 мас.%, примерно 0,5 мас.% от около 9 масс.%, от около 0,75 масс.% до около 8 масс.% или от около 1 масс.% до около 7 масс.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В некоторых таких вариантах реализации P2 (например, Ce или La и Ce) присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,1 мас.% до примерно 6 мас.%, от примерно 0,25 мас.% до примерно 5 мас.%, от примерно 0,5 мас.% до примерно 4 мас.% или от примерно 0,75 мас.% до примерно 3 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В некоторых вариантах реализации M1 (например, Pt) присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 50 до примерно 400 ч./млн., от примерно 75 ч./млн. до примерно 350 ч./млн. или от примерно 100 ч./млн. до примерно 300 ч./млн., в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце. В некоторых вариантах реализации M2 (например, K или K и Ba) присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 2 мас.% или от примерно 0,05 мас.% до примерно 1,5 мас.%, или от примерно 0,1 мас.% до примерно 1 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

Как описано выше, в некоторых аспектах композиций по изобретению присутствует носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия. Специалист в данной области техники поймет, что в контексте настоящего описания носитель «диоксид кремния-оксид алюминия» (например, S1) включает смесь диоксида кремния и оксида алюминия. Специалист в данной области техники также поймет, что «смесь» диоксида кремния и оксида алюминия включает гомогенные и гетерогенные смеси. Например, носитель S1 диоксид кремния-оксид алюминия может содержать ковалентно связанную решетку, включающую как атомы кремния, так и атомы алюминия (например, -Si-O-Al-), или дискретные домены как диоксида кремния, так и оксида алюминия.

В определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, количество диоксида кремния, присутствующего в S1, находится в диапазоне от примерно 1 до примерно 70 мас.% S1. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, количество диоксида кремния, присутствующего в S1, находится в диапазоне от примерно 1 мас.% до примерно 65 мас.% или от примерно 1 мас.% до примерно 60 мас.% или от примерно 1 мас.% до примерно 55

мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 50 мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 40 мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 30 мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 20 мас.%, или от примерно 1 мас.% до примерно 10 мас.%, или от примерно 2,5 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 5 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 7,5 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 10 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 15 мас.% до примерно 70 мас.%, или примерно 20 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 30 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 40 мас.% до примерно 70 мас.% S1, или от примерно 50 мас.% до примерно 70 мас.%. В определенных вариантах осуществления композиций, как описано в данном документе, количество оксида алюминия, присутствующего в S1, находится в диапазоне от примерно 30 мас.% до примерно 99 мас.% S1. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как иначе описано в данном документе, количество оксида алюминия, присутствующего в S1, находится в диапазоне от примерно 30 мас.% до примерно 97,5 мас.% или от примерно 30 мас.% до примерно 95 мас.% или от примерно 30 мас.% до примерно 90 мас.%, или от примерно 30 мас.% до примерно 85 мас.%, или от примерно 30 мас.% до примерно 80 мас.%, или от примерно 30 мас.% до примерно 70 мас.%, или от примерно 30 мас.% до примерно 60 мас.%, или от примерно 40 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 50 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 70 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 80 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 85 мас.% до примерно 99 мас.%, или примерно 90 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 50 мас.% до примерно 97,5 мас.%, или от примерно 60 мас.% до примерно 95 мас.%, или от примерно 70 мас.% до примерно 90 мас.%.

В определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, общее количество оксида алюминия и диоксида кремния в S1 составляет по меньшей мере примерно 80 мас.% S1. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, общее количество оксида алюминия и диоксида кремния в S1 составляет по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 92,5 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97,5 мас.%, по меньшей мере примерно 98 мас.% или по меньшей мере примерно 99 мас.% S1.

Как описано выше, в одном аспекте композиций по изобретению носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия присутствует в количестве в диапазоне от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.% в пересчете на прокаленный оксид. В определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, S1 присутствует в

количестве в диапазоне от примерно 60 мас.% до примерно 97,5 мас.%, или от примерно 60 мас.% до примерно 95 мас.%, или примерно 60 мас.%.% до примерно 90 мас.%, или от примерно 60 мас.% до примерно 85 мас.%, или от примерно 60 мас.% до примерно 80 мас.%, или от примерно 60 мас.% до примерно 75 мас.%, или от примерно 65 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 70 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 75 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 80 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 85 мас.% до примерно 99 мас.%, или от примерно 90 мас.% до примерно 99 мас.%.

В определенных вариантах осуществления, как описано в данном документе, P1 включает Ga, и если P2 включает Ce, катализатор дегидрирования включает La и/или Ba.

В определенных вариантах осуществления, как описано в данном документе, P1 включает Ga, P2 включает Ce, а катализатор дегидрирования включает La и/или Ba.

Специалист в данной области техники поймет, что каталитическая композиция по изобретению может в некоторых вариантах осуществления может по существу не содержать Cr. Не содержащие хрома композиции особенно желательны с экологической точки зрения. Например, в определенных вариантах реализации композиций, как описано в данном документе, каталитическая композиция включает менее примерно 1 мас.%, или менее примерно 0,9 мас.%, или менее примерно 0,8 мас.%, или менее примерно 0,7 мас.% или менее примерно 0,6 мас.%, или менее примерно 0,5 мас.%, или менее примерно 0,4 мас.%, или менее примерно 0,3 мас.%, или менее примерно 0,2 мас.%, или менее более примерно 0,1 мас.%, или менее примерно 0,05 мас.%, или менее примерно 0,01 мас.% Cr в пересчете на Cr_2O_3 в прокаленном образце.

Авторы настоящего изобретения определили, что подходящие катализаторы дегидрирования могут быть получены с использованием компонентов P1, P2, M1, M2 и S1, описанных здесь, например, в некоторых вариантах реализации без использования других промоторных или каталитических компонентов. В определенных желательных вариантах осуществления композиций, как описано в данном документе, общее количество основных частиц (например, P1 и P2), промоторов (например, M1 и M2) и носителя (например, S1) составляет по меньшей мере примерно 80 мас.%, или по меньшей мере примерно 85 мас.%, или по меньшей мере примерно 90 мас.%, или по меньшей мере примерно 95 мас.%, или по меньшей мере примерно 97 мас.%, или по меньшей мере примерно 98 мас.%, или по меньшей мере примерно 99 мас.%, или по меньшей мере примерно 99,5 мас.% композиции (т.е. P1, P2, M1 и M2 рассчитаны как элементарный металл, а S1 рассчитаны как оксид в прокаленном образце).

В некоторых желательных вариантах осуществления композиций, как описано в

данном документе, S1 содержит структуру ковалентной сети, в которой диспергированы один или несколько основных компонентов (например, P1 и P2) и промоторов (например, M1 и M2).

Другой аспект раскрытия представляет собой способ получения композиции катализатора дегидрирования, как описано в данном документе. Обычные способы могут быть адаптированы для использования при получении катализаторов дегидрирования по настоящему изобретению. Например, для получения композиций можно использовать различные процессы гидролиза-поликонденсации, осаждения и пропитки, по отдельности или в комбинации. Материалы носителя диоксид кремния-оксид алюминия могут быть подходящим образом изготовлены, например, с помощью процесса гидролиза-поликонденсации (например, из одного или нескольких гидроксидов или оксисоединений). Некоторые виды P1, P2, M1 и M2 могут быть составлены вместе с носителем из диоксида кремния-оксида алюминия посредством гидролиза-поликонденсации. Компоненты P1, P2, M1 и M2 могут быть альтернативно или дополнительно нанесены на носитель посредством пропитки.

Например, в некоторых вариантах осуществления способ получения катализатора дегидрирования, как описано в данном документе, включает обеспечение наличия носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия (например, продукта реакции гидролиза-поликонденсации одного или нескольких оксисоединений кремния и алюминия), пропитку носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия P1, P2, M1 и M2 посредством одной или нескольких стадий пропитки для обеспечения желаемых количеств P1, P2, M1 и M2 в конечном катализаторе. На каждой такой стадии пропитки раствор для пропитки (например, водный раствор для пропитки), содержащий один или более источников P1, источников P2, источников M1 и источников M2, контактирует с носителем. После удаления раствора с пропитанного носителя его можно сушить и/или прокалывать. В некоторых вариантах реализации обеспечение наличия подложки S1 из диоксида кремния-оксида алюминия включает взаимодействие одного или нескольких источников S1, например, в реакции гидролиза-поликонденсации, при этом источники S1 представляют собой одно или несколько оксисоединений, например оксидов (например, оксид алюминия, диоксид кремния), алкоксиды (например, тетраэтилортосиликат, изопропоксид алюминия), оксинитраты, нитраты, ацетилацетонаты или гидроксиды (например, гидроксид алюминия). Количества и виды различных компонентов (например, P1, P2, M1, M2 и S1) могут быть такими, как описано выше в отношении каталитической композиции по изобретению (т.е. измерены по отношению к конечной каталитической композиции).

В другом примере, в различных аспектах и вариантах осуществления, способ включает в себя реакцию источника S1 (например, как описано в данном документе) в присутствии одного или нескольких из источника P1, источника P2, источника M1 и источника M2, и прокаливание продукта реакции для получения носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входит один или несколько из P1, P2, M1 и M2. Затем один или несколько источников P1, источников P2, источников M1 и источников M2 могут быть нанесены на прокаленный продукт реакции путем одной или нескольких стадий пропитки для обеспечения желаемых количеств P1, P2, M1 и M2 в конечном катализаторе (т.е. каждый из них или их комбинации, образованные вместе с носителем, дополняют пропиткой). Количества и виды различных компонентов (например, P1, P2, M1, M2, S1) могут быть такими, как иначе описано выше в отношении каталитической композиции по изобретению.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, способ включает пропитку носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия пропитывающим раствором, содержащим соль P1 (например, соль галлия), с образованием композиции P1 (например, Ga-композиция) на подложке S1. В других вариантах реализации способов, как описано в данном документе, способ включает взаимодействие источника S1 в присутствии источника P1, например, путем подкисления водной смеси гидроксида алюминия, диоксида кремния и галлия (например, в форме нитрата, изопропоксида или ацетилацетоната) и прокаливание продукта реакции с получением носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входит P1 (например, Ga).

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, способ включает пропитку носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия пропитывающим раствором, содержащим соль P2 (например, соль церия и/или соль лантана), чтобы обеспечить P2-композицию на поддержке S1. В других вариантах реализации способов, как описано в данном документе, способ включает взаимодействие источника S1 в присутствии источника P2, например, путем подкисления водной смеси гидроксида алюминия, диоксида кремния, галлия (например, в форме нитрата, изопропоксида или ацетилацетоната) и церий и/или лантан (например, в форме изопропоксида, ацетилацетоната или нитрата) и прокаливание продукта реакции с получением носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, приготовленного с P2 (например, Ce или La).

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, способ включает взаимодействие источника S1 в присутствии источника P1 и источника

P2, например, путем подкисления водной смеси гидроксида алюминия, диоксида кремния, церия и/или лантана (например, в форме изопропоксида, ацетилацетоната или нитрата) и прокаливание продукта реакции с получением носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, приготовленного с P1 и P2 (например, галлием, церием и/или лантаном).

В некоторых вариантах реализации способ приготовления катализатора дегидрирования, как описано в данном документе, включает обеспечение наличия носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входит P1 (например, Ga). Состав с P1 может быть получен посредством начальной стадии пропитки или посредством реакции источника P1 вместе с источником(ами) S1. Носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия с композицией P1 может быть пропитан P2, M1 и M2 (например, с использованием пропиточного раствора, содержащего источник P2, источник M1 и источник M2). В некоторых таких вариантах осуществления, когда в катализаторе дегидрирования присутствует Ce, носитель пропитывают Ba и/или La. Затем пропитанный материал можно прокалить.

В некоторых вариантах реализации способ приготовления катализатора дегидрирования, как описано в данном документе, включает обеспечение наличия носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входят P1 (например, Ga) и P2 (например, Ce). Состав с P1 и P2 может быть получен посредством начальной стадии пропитки или посредством реакции источника P1 и источников P2 вместе с источником(ами) S1. Носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия с композицией P1/P2 может быть пропитан M1 и M2 (например, с использованием пропиточного раствора, содержащего источник M1 и источник M2). В некоторых таких вариантах осуществления носитель пропитан Ba и/или La. Затем пропитанный материал можно прокалить.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник P1 представляет собой соль галлия, например, нитрат галлия, изопропоксид галлия или ацетилацетонат галлия.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник P2 представляет собой соль. Например, в определенных вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник P2 представляет собой соль церия, например, нитрат церия, изопропоксид церия или ацетилацетонат церия. В другом примере, в определенных вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник P2 представляет собой соль лантана, например, нитрат церия, изопропоксид церия или ацетилацетонат церия.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе,

источник M1 представляет собой соль. Например, в некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник M1 представляет собой соль платины, например, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ или H_2PtCl_4 . В другом примере, в определенных вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник M1 представляет собой соль палладия, например, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник M2 представляет собой соль. Например, в некоторых вариантах осуществления способов, как описано в данном документе, источник M1 представляет собой соль элемента группы 1, например, KNO_3 . В другом примере, в определенных вариантах реализации способов, как описано в данном документе, источник M2 представляет собой соль элемента группы 2, например, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Хотя выше были описаны конкретные виды солей, специалист в данной области техники поймет, что в способах, описанных в данном документе, можно использовать другие соли и другие металлы.

Как описано выше, способ включает прокаливанию пропитанного носителя S1 из диоксида кремния-оксид алюминия. В определенных вариантах осуществления способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия прокаливают при температуре в диапазоне от примерно 300°C до примерно 900°C . Например, в некоторых вариантах реализации пропитанный носитель S1 прокаливают при температуре в диапазоне от примерно 350°C до примерно 900°C , или от примерно 400°C до примерно 900°C , или от примерно 450°C до примерно 900°C , или от примерно 500°C до примерно 900°C , или от примерно 550°C до примерно 900°C , или от примерно 300°C до примерно 850°C , или от примерно 300°C до примерно 800°C , или примерно 300°C . С до около 750°C , или от около 300°C до около 700°C , или от около 300°C до около 650°C , или от около 350°C до около 850°C , или от около 400°C до около 800°C или от примерно 450°C до примерно 750°C .

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия прокаливают в течение периода времени в диапазоне примерно 5 мин. примерно до 12 часов. Например, в некоторых вариантах осуществления способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 прокаливают в течение периода времени в диапазоне примерно 10 мин. примерно до 12 часов или примерно от 15 минут до примерно 12 часов, или примерно от 20 минут до примерно 12 часов, или примерно от 30 минут до примерно 12 часов, или примерно от 45 минут до примерно 12 часов или примерно от 1 часа до примерно 12 часов, или примерно от 1,5 часов до примерно 12 часов, или примерно от 2

часов до примерно 12 часов или примерно от 5 минут до примерно 11 часов, или примерно от 5 минут до примерно 10 часов, или примерно от 5 минут до примерно 9 часов, или примерно от 5 минут до примерно 8 часов, или примерно от 5 минут до примерно 7,5 часов, или примерно от 5 минут до примерно 7 часов, или примерно от 5 минут до примерно 6,5 часов, или примерно от 5 минут до примерно 6 часов или примерно от 5 минут до примерно 5,5 часов, или примерно от 5 минут до примерно 5 часов или примерно от 30 минут до примерно 11 часов, или примерно от 1 часа до примерно 10 часов, или примерно от 1,5 часов до примерно 9 часов, или примерно от 2 часов до примерно 8 часов.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия сушат перед прокаливанием. В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 сушат при температуре в диапазоне от примерно 80°C до примерно 240°C. Например, в определенных вариантах реализации способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 сушат при температуре в диапазоне от примерно 80°C до примерно 220°C, или от примерно 80°C до примерно 200°C, или примерно от 80°C до примерно 180°C, или от примерно 100°C до примерно 240°C, или от примерно 120°C до примерно 240°C, или от примерно 140°C до примерно 240°C, или от примерно 100°C до примерно 220°C, или от примерно 120°C до примерно 200°C, или от примерно 140°C до примерно 180°C.

В некоторых вариантах реализации способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия сушат в течение периода времени в диапазоне примерно 4 часов примерно до 36 часов. Например, в некоторых вариантах осуществления способов, как описано в данном документе, пропитанный носитель S1 сушат в течение периода времени в диапазоне примерно от 4 часов примерно до 30 часов, или примерно от 4 часов до примерно 24 часов, или примерно от 4 часов до примерно 22 часов, или примерно от 4 часов до примерно 20 часов, или примерно от 6 часов до примерно 36 часов, или примерно от 8 часов до примерно 36 часов, или примерно от 10 часов до примерно 36 часов, или примерно от 12 часов до примерно 36 часов, или примерно от 6 часов до примерно 30 часов, или примерно от 8 часов до примерно 24 часов, или примерно от 10 часов до примерно 22 часов или примерно от 12 часов до примерно 20 часов.

Другой аспект раскрытия представляет собой каталитическую композицию, полученную способом, описанным в данном документе.

Преимущественно авторы настоящего изобретения определили, что использование

описанных здесь каталитических композиций может катализировать реакцию дегидрирования углеводородов с эффективностью, сравнимой с обычными коммерчески доступными каталитическими материалами или даже с большей.

Описанные здесь композиции особенно полезны в реакциях дегидрирования углеводородов. Соответственно, другой аспект раскрытия представляет собой способ дегидрирования алканов, который включает контактирование углеводородного сырья с описанной каталитической композицией, в условиях, достаточных для того, чтобы вызвать дегидрирование углеводородов.

В некоторых вариантах реализации способов дегидрирования, описанных здесь иначе, углеводородное сырье содержит один или несколько C_3 - C_5 алканов. Например, в определенных вариантах осуществления способов дегидрирования, как описано в данном документе, углеводородное сырье включает пропан.

Контактирование сырья с описанными здесь каталитическими композициями можно проводить множеством способов, знакомых специалисту в данной области техники. Обычное оборудование и способы могут использоваться в сочетании с каталитическими композициями по настоящему описанию для обеспечения полезных характеристик. Так, катализатор может содержаться в одном слое внутри реактора или быть разделенным между множеством слоев внутри реактора. Реакционная система может содержать один или несколько последовательно соединенных реакционных сосудов. Сырье в зону реакции может течь вертикально вверх или вниз через слой катализатора в типичном реакторе с поршневым потоком или горизонтально через слой катализатора в реакторе с радиальным потоком.

Контактирование сырья с каталитической композицией может быть выполнено с использованием обычных методов. Например, сырье можно вводить в зону реакции, содержащую каталитическую композицию, с постоянной скоростью или, альтернативно, с переменной скоростью.

В некоторых вариантах реализации способов дегидрирования, описанных здесь иначе, сырье контактирует с каталитической композицией при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) в диапазоне от примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно 4 ч^{-1} . Например, в определенных вариантах осуществления способов дегидрирования, как описано в данном документе, сырье контактирует с предоставленной каталитической композицией при часовой объемной скорости жидкости от примерно $0,75 \text{ ч}^{-1}$ до примерно 4 ч^{-1} , или примерно от 1 ч^{-1} до от примерно 4 ч^{-1} , или от примерно $1,25 \text{ ч}^{-1}$ до примерно 4 ч^{-1} , или от примерно $1,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно 4 ч^{-1} , или от примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $3,75 \text{ ч}^{-1}$, или примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ от 1 до примерно $3,5 \text{ ч}^{-1}$, или от примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $3,25 \text{ ч}^{-1}$,

или от примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно 3 ч^{-1} , или от примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $2,75 \text{ ч}^{-1}$, или примерно $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $2,5 \text{ ч}^{-1}$, или от примерно $0,75 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $3,5 \text{ ч}^{-1}$, или от примерно 1 ч^{-1} до примерно 3 ч^{-1} , или от примерно $1,25 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $2,75 \text{ ч}^{-1}$, или от примерно $1,5 \text{ ч}^{-1}$ до примерно $2,5 \text{ ч}^{-1}$.

В некоторых вариантах осуществления способов дегидрирования, как описано в данном документе, способ проводят при температуре в диапазоне от примерно 400°C до примерно 750°C . Например, в некоторых вариантах реализации способов дегидрирования, как описано в данном документе, способ проводят при температуре в диапазоне от примерно 400°C до примерно 700°C , или от примерно 400°C до примерно 650°C , или примерно от 400°C до примерно 600°C , или от примерно 400°C до примерно 550°C , или от примерно 450°C до примерно 750°C , или от примерно 500°C до примерно 750°C , или от примерно 550°C до примерно 750°C , или от примерно 600°C до примерно 750°C , или от примерно 450°C до примерно 700°C , или от примерно 500°C до примерно 650°C .

В некоторых вариантах осуществления способов дегидрирования, как описано в данном документе, способ проводят при давлении в диапазоне от примерно $0,1 \text{ бар}$ до примерно 1 бар . Например, в определенных вариантах осуществления способов дегидрирования, как описано в данном документе, способы проводят при давлении в диапазоне от примерно $0,1 \text{ бар}$ до примерно $0,9 \text{ бар}$, или от примерно $0,1 \text{ бар}$ до примерно $0,8 \text{ бар}$, или от примерно $0,1 \text{ бар}$ до примерно $0,7 \text{ бара}$, или от примерно $0,1 \text{ бара}$ до примерно $0,6 \text{ бара}$, или от примерно $0,1 \text{ бара}$ до примерно $0,5 \text{ бара}$, или от примерно $0,2 \text{ бара}$ до примерно 1 бара , или от примерно $0,3 \text{ бара}$ до примерно 1 бара , или от примерно $0,4 \text{ бара}$ до примерно 1 бара , или примерно от $0,5 \text{ бара}$ до примерно 1 бара , или от примерно $0,2 \text{ бара}$ до примерно $0,9 \text{ бара}$, или от примерно $0,3 \text{ бара}$ до примерно $0,8 \text{ бар}$, или от примерно $0,4 \text{ бара}$ до примерно $0,7 \text{ бара}$.

Примеры

Следующие примеры иллюстрируют конкретные варианты осуществления изобретения и его различные применения. Они изложены только для целей иллюстрации и не должны рассматриваться как ограничение изобретения.

Пример 1. Приготовление катализатора

Носитель из диоксида кремния-оксида алюминия готовили с использованием золь-гель синтеза: $89,4 \text{ г}$ изопропоксида алюминия добавляли к 848 г деионизированной воды, нагретой до 90°C . К смеси добавляли $9,8 \text{ г}$ тетраэтилортосиликата, что после этого перемешивали при 90°C на протяжении 30 минут . К смеси добавляли водный раствор из $18,0 \text{ г}$ HNO_3 и $5,5 \text{ г}$ деионизированной воды, после этого интенсивно перемешивали на протяжении $\sim 75 \text{ минут}$ при температуре в диапазоне $86\text{--}90^{\circ}\text{C}$ для получения

концентрированных суспензии/геля. Композицию высушивали на воздухе при 120°C на протяжении 16 часов и прокаливали при 600°C на воздухе на протяжении 4 часов для получения носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 10 мас.% диоксида кремния. Катализатор А1 готовили путем пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Носитель из диоксида кремния-оксида алюминия готовили с использованием золь-гель синтеза: 72,3 г изопропоксида алюминия добавляли к 848 г деионизированной воды, нагретой до 90°C. К смеси добавляли 28 г тетраэтилортосиликата, что после этого перемешивали при 90°C на протяжении 30 минут. К смеси добавляли водный раствор из 18,0 г HNO_3 и 5,5 г деионизированной воды, после этого интенсивно перемешивали на протяжении ~ 3 часов при температуре в диапазоне 86–90°C для получения концентрированных суспензии/геля. Композицию высушивали на воздухе при 120°C на протяжении 16 часов и прокаливали при 600°C на воздухе на протяжении 4 часов для получения носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 25 мас.% диоксида кремния. Катализатор А2 готовили путем пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А3 изготавливали в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 5 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 5), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А4 готовили путем пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 5 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 5), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А5 готовили в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 10 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 10), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А6 готовили в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 10 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 10), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А7 готовили в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 20 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 20), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере одного часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А8 готовили в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 30 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 30), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор А9 готовили в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 40 мас.% диоксида кремния (Sasol Siralox 40), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Носитель из диоксида кремния-оксида алюминия, пропитанный галлием, готовили путем пептизирования и экструдирования: к 13,3 г смеси, включающей 90 мас.% гидроксида алюминия и 10 мас.% диоксида кремния (Sasol SIAL 10), добавляли 4,5 г H_2O , 1,0–3,0 г водного 10 мас.% раствора галлия и 3 г концентрированного реагента

$C_2H_4O_2$, и тщательно смешивали вплоть до достижения видимой гомогенности. Смесь экструдировали в виде цилиндрических экструдатов, высушивали на воздухе при $120^{\circ}C$ на протяжении 4 часов и прокаливали на воздухе при $670^{\circ}C$ на протяжении 4 часов для получения носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 2 мас.% галлия. Катализатор A10 готовили в результате дополнительного пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, пропитанного галлием, водным раствором, содержащим KNO_3 , $Ce(NO_3)_3$ и $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при $120^{\circ}C$ на протяжении 4 часов и прокаливали на воздухе при $640^{\circ}C$ на протяжении 4 часов.

Носитель из диоксида кремния-оксида алюминия, пропитанный галлием, готовили путем пептизирования и экструдирования: к 13,3 г смеси, включающей 90 мас.% гидроксида алюминия и 10 мас.% диоксида кремния (Sasol SIRAL 10), добавляли 4,5 г H_2O , 1,0 – 3,0 г водного 10 мас.% раствора галлия, 1,0 – 4,0 г водного 10 мас.% раствора $Ce(NO_3)_3$ и 3 г концентрированного реагента $C_2H_4O_2$, тщательно смешивали вплоть до достижения видимой гомогенности. Смесь экструдировали в виде цилиндрических экструдатов, высушивали на воздухе при $120^{\circ}C$ на протяжении 4 часов и прокаливали на воздухе при $670^{\circ}C$ на протяжении 4 часов для получения носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 3 мас.% галлия и 2 мас.% церия. Катализатор A11 готовили в результате дополнительного пропитывания носителя, пропитанного галлием и церием, водным раствором, содержащим KNO_3 и $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при $120^{\circ}C$ на протяжении 4 часов и прокаливали на воздухе при $640^{\circ}C$ на протяжении 4 часов.

Катализатор A12 готовили в результате пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 1,5% SiO_2 (Sasol SIRALOX 1), водным раствором, содержащим $Ga(NO_3)_3$, KNO_3 , $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ и $Ba(NO_3)_3$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при $750^{\circ}C$ на протяжении 1 часа.

Катализатор A13 готовили путем пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 10% SiO_2 (Sasol SIRALOX 10), водным раствором, содержащим $Ga(NO_3)_3$, KNO_3 , $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ и $La(NO_3)_3$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при $750^{\circ}C$ на протяжении 1 часа.

Катализатор A14 готовили путем пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 1,5% SiO_2 (Sasol SIRALOX 1), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Катализатор A15 готовили путем пропитывания носителя из диоксида кремния-оксида алюминия, содержащего 5% SiO_2 (Sasol SIRALOX 5), водным раствором, содержащим $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$, пропиткой по влагоемкости. Катализатор высушивали на воздухе при комнатной температуре на протяжении по меньшей мере 1 часа и прокаливали на воздухе при 750°C на протяжении 1 часа.

Сравнительный хромсодержащий катализатор С на носителе из оксида алюминия был приготовлен в соответствии с обычными способами.

Таблица 1. Композиции катализаторов

Катализатор	SiO_2 (мас.%)	Al_2O_3 (мас.%)	Ga (мас.%)	La (мас.%)	Ce (мас.%)	Pt (ч./млн)	K (мас.%)	Ba (мас.%)
A1	10	90	3,0	0	2,0	200	0,25	0
A2	25	75	4,5	0	1,0	200	0,25	0
A3	5	95	4,5	0	1,0	200	0,25	0
A4	5	95	3,0	0	1,0	200	0,25	0
A5	10	90	4,5	0	1,0	200	0,25	0
A6	10	90	4,5	0	2,0	200	0,25	0
A7	20	80	4,5	0	3,0	200	0,25	0
A8	30	70	4,5	0	1,0	200	0,25	0
A9	40	60	4,5	0	1,0	200	0,25	0
A10	9,8	88,2	2	0	1,0	250	1,0	0
A11	9,6	86,4	3	0	1,0	250	0,35	0
A12	1,5	98,5	4,5	0	1,0	200	0,25	1
A13	10	90	4,5	1	1,0	200	0,25	0
A14	1,5	98,5	3,0	0	1,0	200	0,25	1
A15	5	95	4,5	0	1,0	200	0,25	1

Пример 2. Дегидрирование пропана

Композиции катализаторов, приготовленные в соответствии с примером 1, подвергали испытанию непосредственно после приготовления в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Исходное сырье, содержащее 100 моль% пропана, пропускали поверх слоя катализатора при общем давлении 0,5 атмосферы, часовой объемной скорости жидкости (LHSV) $2,0 \text{ час}^{-1}$ и температуре в диапазоне $540\text{--}600^\circ\text{C}$ в циклическом режиме, при котором за 10 минутами дегидрирования пропана следует регенерирование катализатора на воздухе. Результаты представлены в приведенной ниже таблице 2.

Таблица 2. Дегидрирование пропана

Катализатор	T (°C)	Степень превращения (мас.%)	Селективность (мас.%)	Выход (мас.%)
C	540	33,04	87,02	28,75
C	570	46,29	84,06	38,94
C	600	58,7	78,25	45,91
A1	540	27,8	91,1	25,3
A1	570	34,7	89,9	31,2
A1	600	43,2	87,2	37,7
A2	540	34,5	91,4	31,6
A2	570	46,4	88,7	41,1
A2	600	58,1	84,9	49,3
A3	540	34,9	90,5	31,5
A3	570	42,8	88,6	37,9
A3	600	51,1	84,2	43
A4	540	33,2	91,6	30,4
A4	570	40,6	90,3	36,6
A4	600	48,7	86,7	42,2
A5	540	36,48	89,72	32,72
A5	570	46,79	88,38	41,38
A5	600	57,8	84,23	48,67
A6	540	36,12	91,02	32,88
A6	570	45,23	89,4	40,45
A6	600	55,19	84,74	46,74
A7	540	31,88	90,73	28,91
A7	570	41,41	89,63	37,13
A7	600	51,64	86,87	44,83
A8	540	37,53	88,05	33,05
A8	570	47,77	87,23	41,68
A8	600	58,59	83,99	49,2
A9	540	36,85	88,95	32,79
A9	570	46,45	88,26	41,01
A9	600	56,61	84,26	47,7
A10	540	27,6	93,4	25,6
A10	570	32,0	92,2	29,5
A10	600	39,1	89,7	35,1
A11	540	36,1	87,5	31,6
A11	570	44,2	84,9	37,5
A11	600	52,5	79,4	41,7
A12	540	15,6	90,2	13,9
A12	570	20,9	90,1	18,9
A12	600	29,3	86,1	25,1
A13	540	35,4	91,3	32,3
A13	570	47,3	89,3	42,3
A13	600	55,3	85,8	47,5
A14	540	17,6	89,9	15,8
A14	570	20,5	87,3	17,9
A14	600	35,1	84,5	29,7
A15	540	35,2	91,5	32,2
A15	570	45,4	90,3	41,0
A15	600	54,6	87,2	47,6

Результаты показывают, что характеристики испытанных катализаторов были приемлемыми, обеспечивая хороший выход, селективность и конверсию даже в

отсутствие хрома.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция прокаленного катализатора дегидрирования, содержащая:

основной компонент P1, выбранный из группы, состоящей из Ga, In, Tl, Ge, Sn и Pb и их комбинаций, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 20 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце;

основной компонент P2, выбранный из лантанидов, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,05 мас.% до примерно 10 мас.%, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце;

промотор M1, выбранный из группы, состоящей из Ni, Pd и Pt, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне от примерно 10 ч./млн до примерно 500 ч./млн, в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце;

промотор M2, выбранный из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, присутствующий в композиции в количестве от примерно 0,05 мас.% до примерно 3 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце; а также

носитель S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, присутствующий в композиции в количестве от примерно 60 мас.% до примерно 99 мас.%, в пересчете на оксид в прокаленном образце.

2. Композиция катализатора по п. 1, где P1 выбран из Ga, Ge, In, Sn и Tl и их комбинаций.

3. Композиция катализатора по п. 1, где P1 представляет собой Ga.

4. Композиция катализатора по п. 1, отличающийся тем, что P1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне от примерно 0,1 мас.% до примерно 10 мас.% в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

5. Композиция катализатора по п. 1, где M1 выбран из Pd и Pt.

6. Композиция катализатора по п. 1, где M1 присутствует в композиции в количестве от примерно 50 ч./млн. до примерно 400 ч./млн. в пересчете на элементарный металл в прокаленном образце.

7. Композиция катализатора по п. 1, где M2 выбирают из Li, Na, K, Cs и Ba.

8. Композиция катализатора по п. 1, где M2 в композиции присутствует в количестве в пределах диапазона от приблизительно 0,05 мас.% до приблизительно 2 мас.% в пересчете на металлический элемент в прокаленном образце.

9. Композиция катализатора по п. 1, где

P1 представляет собой Ga и присутствует в композиции в количестве в пределах диапазона от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 10 мас.% в пересчете на

металлический элемент в прокаленном образце;

P2 представляет собой Ce и присутствует в композиции в количестве в пределах диапазона от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 6 мас.% в пересчете на металлический элемент в прокаленном образце; и

M1 представляет собой Pt и присутствует в композиции в количестве в пределах диапазона от приблизительно 50 ч./млн. до приблизительно 400 ч./млн. в пересчете на металлический элемент в прокаленном образце.

10. Способ приготовления композиции катализатора дегидрирования по п. 1, включающий

получение носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, необязательно содержащего один или несколько из P1, P2, M1 и M2;

пропитка носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия одним или несколькими из P1, P2, M1 и M2 на одном или нескольких стадиях пропитки, причем каждая стадия пропитки включает контактирование носителя с пропитывающим раствором, содержащим один или несколько источников P1, источников P2, источников M1 и источников M2; и

прокаливание пропитанной подложки S1 из диоксида кремния-оксида алюминия.

11. Способ по п. 10, в котором получение носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия включает взаимодействие источников S1.

12. Способ приготовления композиции катализатора дегидрирования по п. 1, включающий

получение носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входит Ga;

пропитка носителя S1 из оксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входит Ga, пропитывающим раствором, содержащим источник P2, источник M1 и источник M2, при этом, если в катализаторе дегидрирования присутствует Ce, пропитывающий раствор включает Ba и/или La; и

прокаливание пропитанного носителя S1 из диоксида кремния-оксида алюминия, в состав которого входит Ga.

13. Способ по п. 12, где источник P2 представляет собой соль, например, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

14. Способ дегидрирования углеводородов, который включает введение углеводородного исходного сырья в контакт с композицией катализатора по п. 1.

15. Способ по п. 14, в котором углеводородное исходное сырье содержит один или несколько $\text{C}_3 - \text{C}_5$ алканов.