

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040099**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.20

(21) Номер заявки
201991803

(22) Дата подачи заявки
2018.01.09

(51) Int. Cl. **B01J 37/04** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(54) МАТЕРИАЛЫ ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ИСТОЧНИКОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ (VI), А ТАКЖЕ СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(31) **62/453,590**

(32) **2017.02.02**

(33) **US**

(43) **2019.12.30**

(86) **PCT/US2018/012890**

(87) **WO 2018/144188 2018.08.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЛАРИАНТ КОРПОРЕЙШН (US)

(72) Изобретатель:
Фридман Владимир (US)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) **US-A-2375402**
FR-A1-2999953
US-A1-2013072739
US-B2-8101541
US-A1-2005075243
US-B2-8835347
US-A-5378350

Bert M Weckhuysen ET AL.: "Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts", *Catalysis Today*, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 223-232, XP055465641, DOI: 10.1016/50920-5861(99)00047-4 Retrieved from the Internet: URL: https://dspace.library.uu.nl/bitstream/handle/1874/21356/weckh_99_alkanedehydrogenation.pdf?sequence=1 the whole document

(57) Изобретение относится к способам получения хромсодержащих катализаторов дегидрирования с использованием источников хрома, которые могут не содержать хром (VI). Раскрытие относится также к катализаторам, полученным таким образом, и к способам дегидрирования с применением таких катализаторов. В одном из аспектов данного раскрытия способ включает в себя получение формуемой смеси, содержащей в расчёте на сухую основу гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 40 примерно до 90 мас.%; кислоту (например, азотную кислоту), присутствующую в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 2 примерно до 15 мас.%; и источник хрома (III), присутствующий в количестве в пределах диапазона от значения около 2 примерно до 35 мас.%; формование формуемой смеси и прокаливание формованной смеси. В определённых вариантах осуществления способ дополнительно включает в себя пропитывание прокалённой смеси водным пропиточным раствором, содержащим соль хрома (III), и прокаливание пропитанной смеси.

B1**040099****040099****B1**

Перекры́стная ссылка на родственные заявки

По данной заявке испрашивается преимущество приоритета на основании предварительной заявки на патент США № 62/453590, поданной 2 февраля 2017 г., которая настоящим включена в данный документ путём ссылки во всей её совокупности.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее раскрытие в целом относится к каталитическим материалам. Более конкретно, настоящее раскрытие относится к хромсодержащим катализаторам, применимым в дегидрировании углеводородов, к способам получения таких катализаторов и способам осуществления дегидрирования углеводородов, включающим в себя контактирование углеводородов с таким катализатором.

Уровень техники

Дегидрирование алканов является общепринятым способом получения разнообразных полезных углеводородных продуктов, таких как изобутилен, предназначенный для превращения в метил-трет-бутиловый простой эфир; изооктан и алкилаты, используемые для дополнения и обогащения бензинов, а также пропилен, предназначенный для применения в полимерной промышленности. В качестве действующих в настоящее время катализаторов, применимых для каталитического дегидрирования низших алканов, используют либо алюмохромовые катализаторы, либо катализаторы в форме благородного металла (металлов) на подложке.

Применяемые в настоящее время алюмохромовые катализаторы дегидрирования получают путём одностадийной пропитки алюминиевого носителя раствором хромовой кислоты высокой концентрации, содержащим в основном шестивалентный хром (хром (VI) или Cr (VI)), который является токсичным и канцерогенным, и, следовательно, весьма нежелательным для использования в промышленном масштабе.

Существующие способы получения алюмохромовых катализаторов дегидрирования без использования веществ, содержащих хром (VI), ограничены. Один из таких способов заключается в осаждении нитрата алюминия и нитрата хрома раствором аммиака с последующим промыванием и прокалкой осадка. Однако авторы Rubinstein et al. (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 780-8 (1961)) показали, что образовавшийся материал содержит капта-фазу оксида алюминия, которая оказывает сильное отрицательное воздействие на стабильность катализатора.

Соответственно, остаётся потребность в простом, экономически эффективном способе получения алюмохромового катализатора дегидрирования без материалов, содержащих хром (VI).

Сущность раскрытия

Одним из аспектов данного раскрытия является способ приготовления хромового катализатора, при этом способ включает в себя следующее:

получают формуемую смесь, содержащую, в расчёте на сухую основу, гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в диапазоне от около 40 мас.% до около 90 мас.%;

кислоту (например, азотную кислоту), присутствующую в количестве, находящемся в диапазоне от около 2 мас.% до около 15 мас.%; и

источник хрома (III), присутствующий в количестве, находящемся в диапазоне от около 2 мас.% до около 35 мас.%;

формируют формуемую смесь; и

прокаливают формованную смесь.

Другим аспектом данного раскрытия является способ, описанный выше, дополнительно включающий в себя пропитывание прокалённой смеси водным пропиточным раствором, который содержит соль хрома (III), и прокаливание пропитанной смеси.

Ещё одним аспектом данного раскрытия является катализатор дегидрирования, приготовленный способом, описанным в настоящем документе.

Другим аспектом данного раскрытия является способ дегидрирования углеводородов, при этом способ включает в себя контактирование углеводородного сырья с катализатором дегидрирования, описанным в настоящем документе.

Подробное описание

Конкретные факты, изложенные в настоящем документе, представлены в качестве примера и только в целях иллюстративного обсуждения предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения и приведены на основании представления того, что, как предполагается, является наиболее употребимым и легко воспринимаемым описанием принципов и концептуальных аспектов разнообразных вариантов осуществления данного изобретения. В этой связи не предпринято никакой попытки для показа структурных деталей настоящего изобретения более подробно, чем это необходимо для фундаментального понимания изобретения, при этом описание, взятое в совокупности с чертежами и/или примерами, делает очевидным для специалистов в данной области техники, как можно воплощать на практике некоторые формы данного изобретения.

Таким образом, перед восприятием описания раскрытых способов и устройств следует понимать, что аспекты, описанные в настоящем документе, не ограничиваются конкретными вариантами осуществ-

вления, устройствами или конфигурациями и, как таковые, конечно, могут изменяться. Также следует понимать, что терминология, употребляемая в настоящем документе, предназначена только для цели описания конкретных аспектов и, если в настоящем документе не изложено конкретно, не предназначена для ограничения.

Термины и аналогичные им объекты ссылки, используемые в связи с описанием изобретения (особенно в контексте следующей ниже формулы изобретения), следует истолковывать как охватывающие и единственное, и множественное число, если в настоящем документе не указано иного или не имеется явного противоречия контексту. Перечисление диапазонов значений в настоящем документе предназначено лишь для выполнения функции сокращённого способа указания индивидуальной ссылки на каждое отдельное значение, попадающее в пределы диапазона. Если в настоящем документе не указано иного, каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было отдельно приведено в настоящем документе. Диапазоны в настоящем документе могут быть выражены в форме от величины "около" одного конкретного значения и/или "примерно" до другого конкретного значения. При изложении такого диапазона ещё один аспект включает в себя величины от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения. Аналогичным образом, если значения выражены в форме приближений, с использованием предыдущего термина "около", будет понятно, что конкретное значение образует другой аспект. Кроме того, будет понятно, что конечные точки каждого из диапазонов являются значимыми как по отношению к другой конечной точке, так и независимо от неё.

Все способы, описанные в настоящем документе, можно осуществлять в любом подходящем порядке выполнения стадий, если в настоящем документе не указано иного или иное не находится в явном противоречии с контекстом. Использование любого и всех примеров или языка примеров (например, "такой как"), представленных в настоящем документе, предназначено лишь для лучшего освещения изобретения и не налагает ограничения на объём данного изобретения, заявленного иным способом. Язык, употребляемый в описании, не следует истолковывать как указывающий на какой-либо незаъявленный элемент, существенный для воплощения изобретения на практике.

Если контекст явным образом не требует иного, во всём описании и формуле изобретения слова "содержат", "содержащий" и тому подобные следует истолковывать во включительном смысле как противопоставленные исключительному или исчерпывающему смыслу; то есть, в смысле "включают, но не ограничиваются". Слова с использованием единственного или множественного числа также включают в себя множественное и единственное число, соответственно. В дополнение к этому, слова "в настоящем документе", "выше" и "ниже", а также слова аналогичной важности, при употреблении в данной заявке должны относиться к настоящей заявке в целом, а не к каким-либо конкретным частям заявки.

Как будет понятно обычному специалисту в данной области техники, каждый вариант осуществления, раскрытый в настоящем документе, может включать в себя его конкретный установленный элемент, стадию, ингредиент или компонент, по существу состоять или состоять из них. Употребляемый в настоящем документе переходный термин "включать в себя" или "включает в себя" означает, что включает в себя, но не ограничивается, и предусматривает включение неуказанных элементов, стадий, ингредиентов или компонентов, даже в больших количествах. Переходная фраза "состоящий из" исключает любой неуказанный элемент, стадию, ингредиент или компонент. Переходная фраза "по существу состоящий из" ограничивает объём варианта осуществления указанными элементами, стадиями, ингредиентами или компонентами и тем, что не оказывает значительного влияния на вариант осуществления.

Если не указано иного, все числа, выражающие количества ингредиентов, характеристики, такие как молекулярная масса, условия реакции и так далее, используемые в описании и формуле изобретения, следует воспринимать во всех случаях как изменяемые термином "около". Соответственно, если не указано обратного, числовые параметры, изложенные в описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными величинами, которые могут изменяться в зависимости от желаемых искоемых свойств, подлежащих достижению в настоящем изобретении. По меньшей мере, а не в качестве попытки ограничения заявления доктрины эквивалентов объёмом формулы изобретения, каждый числовой параметр, по меньшей мере, следует истолковывать ввиду количества приведённых значащих цифр и путём применения обычных приёмов округления. При необходимости внесения дополнительной ясности термин "около" имеет значение, обоснованно приписываемое ему специалистом в данной области техники в случае использования в сочетании с заданной числовой величиной или диапазоном, т.е. указывающее величину, несколько большую или несколько меньшую заданного значения или диапазона, а также нахождение в пределах диапазона $\pm 20\%$ от заданной величины; $\pm 19\%$ от заданной величины; $\pm 18\%$ от заданной величины; $\pm 17\%$ от заданной величины; $\pm 16\%$ от заданной величины; $\pm 15\%$ от заданной величины; $\pm 14\%$ от заданной величины; $\pm 13\%$ от заданной величины; $\pm 12\%$ от заданной величины; $\pm 11\%$ от заданной величины; $\pm 10\%$ от заданной величины; $\pm 9\%$ от заданной величины; $\pm 8\%$ от заданной величины; $\pm 7\%$ от заданной величины; $\pm 6\%$ от заданной величины; $\pm 5\%$ от заданной величины; $\pm 4\%$ от заданной величины; $\pm 3\%$ от заданной величины; $\pm 2\%$ от заданной величины; или $\pm 1\%$ от заданной величины.

Несмотря на то, что числовые диапазоны и параметры, описывающие широкий объём данного изобретения, представляют собой приблизительные величины, числовые значения, приведённые в конкрет-

ных примерах, указаны по возможности точно. Однако любое числовое значение неотъемлемо заключает в себе определённые ошибки, обязательно появляющиеся в результате стандартного отклонения, обнаруживаемого в соответствующих проверочных измерениях.

Группировки альтернативных элементов или вариантов осуществления настоящего изобретения, раскрытые в настоящем документе, не следует истолковывать как ограничения. Каждый член группы может быть связан с другими членами группы и может быть заявлен отдельно или в любом сочетании с ними, либо с другими элементами, обнаруживаемыми в настоящем документе. Предполагается, что один или несколько членов группы можно включать в неё или удалять из группы на основаниях удобства и/или патентоспособности. Когда имеет место любое такое включение или изъятие, предполагается, что описание заключает в себе группу, изменённую таким образом, воплощая изложенное описание всех групп Маркуша, используемых в прилагаемой формуле изобретения.

В настоящем документе описаны некоторые варианты осуществления настоящего изобретения, включающие в себя наилучший режим, известный авторам данного изобретения для его воплощения. Разумеется, что изменения в отношении указанных описанных вариантов осуществления станут очевидными для обычных специалистов в данной области техники по прочтении предшествующего описания. Автор настоящего изобретения ожидает, что квалифицированные специалисты будут использовать такие изменения надлежащим образом, и авторы изобретения полагают, что изобретение будет воплощаться на практике иначе, чем конкретно описано в настоящем документе. Соответственно, данное изобретение включает в себя все модификации и эквиваленты объекта патентования, упомянутые в формуле изобретения, прилагаемой к нему, разрешённые подлежащим применению законом. Кроме того, любое сочетание вышеописанных элементов во всех их возможных вариантах охватывается данным изобретением, если только в настоящем документе не указано иного или иное не находится в противоречии с контекстом явным образом.

Кроме того, во всём данном описании приведены многочисленные ссылки на патенты и печатные публикации. Каждая из цитированных ссылок и печатных публикаций по отдельности включена в настоящий документ путём ссылки во всей своей совокупности.

В заключение, следует понимать, что варианты осуществления изобретения, раскрытые в настоящем документе, являются иллюстрацией принципов настоящего изобретения. Другие модификации, которые можно использовать, находятся в пределах объёма изобретения. Таким образом, путём примера, а не ограничения, альтернативные конфигурации настоящего изобретения можно использовать в соответствии с указаниями данного документа. Соответственно, настоящее изобретение не ограничивается тем, что точно показано и описано.

Различные аспекты и варианты осуществления раскрытия относятся к хромовым каталитическим материалам, полученным путём формования и прокаливания формуемой смеси, содержащей гидроксид алюминия, кислоту, такую как азотная кислота, и источник хрома (III), такой как оксид хрома (III). В раскрытии демонстрируется приготовление таких катализаторов дегидрирования в отсутствие материалов, содержащих хром (VI), что не оказывает отрицательного влияния на конечные показатели катализаторов дегидрирования, в сопоставлении с катализаторами, приготовленными традиционными способами.

Авторы настоящего изобретения заметили, что способ, включающий в себя пропитывание алюминиевого носителя солью хрома (III), требовал осуществления множественных стадий пропитки для достижения желательного содержания хрома. Каждая стадия пропитки будет требовать промежуточной сушки и прокалики, и поэтому такой способ множественной пропитки будет времязатратным и трудоёмким, а также непомерно дорогостоящим в сопоставлении с традиционными процедурами приготовления, включающими в себя использование веществ, содержащих хром (VI).

Один из аспектов данного раскрытия представляет собой способ получения хромового катализатора, подходящего, например, для осуществления реакций дегидрирования в промышленном масштабе. Способ включает в себя получение формуемой смеси, содержащей гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 40 мас.% примерно до 90 мас.% в расчёте на сухую основу; кислоту (такую как азотная кислота), присутствующую в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 2 мас.% примерно до 15 мас.% в расчёте на сухую основу, и источник хрома (III) (такой как оксид хрома (III) (Cr_2O_3)), присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 2 мас.% примерно до 35 мас.% в расчёте на сухую основу. Формуемая смесь может заключать в себе количество воды, достаточное для приготовления формуемой смеси (т.е. при мощности любого желаемого способа, в том числе экструзии, таблетирования и гранулирования). Настоящий способ включает в себя формование формуемой смеси и прокаливание формованной смеси.

Количества компонентов в формуемой смеси могут быть описаны в настоящем документе в расчёте на "сухую основу", т.е. за исключением наличия какой-либо воды. Обычный специалист в данной области техники примет во внимание, что для приготовления формуемой смеси будет иметься достаточное количество присутствующей воды. Когда количество компонента материала описывается в расчёте на "влажную основу", оно приводится в виде процента от общей массы формуемой смеси.

Как отмечено выше, формуемая смесь заключает в себе гидроксид алюминия. В определённых ва-

риантах осуществления способов, описанных в настоящем документе иным образом, гидроксид алюминия может представлять собой, например, материал со значительным содержанием гидроксида алюминия, т.е. любой материал формулы $\text{Al}(\text{OH})\times(\text{O})_{1-\text{X}}$, в которой X равен, по меньшей мере, 0,3. Например, в некоторых вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе иным образом, гидроксид алюминия представляет собой тригидроксид алюминия, например, байерит, гиббсит, дойлеит или нордстрандит. В других вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, гидроксид алюминия представляет собой оксид-гидроксид алюминия, например, диаспор, бемит, псевдобемит или акдалаит. Обычный специалист в данной области техники примет во внимание, что гидроксид алюминия может заключать в себе небольшие количества примесей, что является обычным для материалов, применяемых для промышленных целей.

Как отмечено выше, формуемая смесь включает в себе гидроксид алюминия в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 40 мас.% примерно до 90 мас.% в расчёте на сухую основу. Например, в некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём изложенных в настоящем документе, формуемая смесь включает в себе гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 60 мас.% примерно до 90 мас.%, или от значения около 40 мас.% примерно до 90 мас.%, или от значения около 40 мас.% примерно до 80 мас.%, или от значения около 50 мас.% примерно до 90 мас.%, или от значения около 50 мас.% примерно до 80 мас.%, или от значения около 60 мас.% примерно до 80 мас.%, или от значения около 40 мас.% примерно до 70 мас.%, или от значения около 50 мас.% примерно до 70 мас.%, всё в расчёте на сухую основу.

Выше также отмечено, что формуемая смесь включает в себя кислоту. В определённых вариантах осуществления данного способа, иным путём изложенных в настоящем документе, кислота представляет собой азотную кислоту. В других вариантах осуществления данного способа, описанных в настоящем документе иным образом, кислота является органической кислотой, такой как муравьиная кислота или уксусная кислота. Ещё в других вариантах осуществления данного способа, описанных иным образом в настоящем документе, кислота представляет собой сочетание азотной кислоты и органической кислоты, такой как муравьиная кислота или уксусная кислота. Использование органической кислоты может быть предпочтительно в том отношении, что оно может приводить к снижению концентрации NO_x в течение термообработки; однако оно также может менее эффективно осуществлять пептизацию оксида алюминия. Специалист в данной области техники определит надлежащие количества и типы кислот для использования с целью получения желаемого материала.

Как отмечено выше, формуемая смесь включает в себя кислоту (например, азотную кислоту) в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 2 мас.% примерно до 15 мас.% в расчёте на сухую основу. В определённых вариантах осуществления данных способов, иным образом изложенных в настоящем документе, кислота (например, азотная кислота) присутствует в формуемой смеси в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 2 мас.% примерно до 12 мас.%, или от значения около 2 мас.% примерно до 10 мас.%, или от значения около 2 мас.% примерно до 8 мас.%, или от значения около 4 мас.% примерно до 15 мас.%, или от значения около 4 мас.% примерно до 10 мас.%, или от значения около 4 мас.% примерно до 8 мас.%, или от значения около 6 мас.% примерно до 15 мас.%, или от значения около 6 мас.% примерно до 10 мас.%, всё в расчёте на сухую основу.

Как будет понятно обычному специалисту в данной области техники, кислоту можно привносить в смесь в любой удобной форме. Например, кислоту можно привносить в смесь в концентрированной форме (например, в случае азотной кислоты, с концентрацией 68-70 мас.% или даже примерно вплоть до 90 мас.%). В качестве альтернативы кислоту можно подавать в смесь в форме водного раствора более низкой концентрации. Но поскольку в настоящем документе массовый процент кислоты вычислен в расчёте на сухую основу, количества, указанные для использования в формуемых смесях, описанных в настоящем документе, определены количественно по отношению к чистой кислоте, т.е. в случае азотной кислоты, к 100%-ной HNO_3 .

Как отмечено выше, формуемая смесь включает в себя источник хрома (III). В определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, источником хрома (III) может являться, например, оксид хрома (III). Подходящим источником оксида хрома (III) являются материалы ACCROX, доступные для приобретения у фирмы Elementis Chromium. В других вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, источник хрома (III) представляет собой гидроксид хрома (III), галогенид хрома (III), ацетат хрома (III) или стеарат хрома (III). Обычный специалист в данной области техники примет во внимание, что можно использовать и другие источники хрома (III), однако сульфат хрома (III), как правило, является нежелательным для использования в описываемых в настоящем документе способах.

Как отмечено выше, формуемая смесь включает в себя источник хрома (III) (например, оксид хрома (III)) в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 2 мас.% примерно до 35 мас.% в расчёте на сухую основу. Например, в некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, формуемая смесь включает в себя источник хрома (III) (например, оксид хрома (III)) в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 3 мас.% примерно до 35 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 35 мас.%, или от значения около 10

мас.% примерно до 35 мас.%, или от значения около 2 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 3 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 2 мас.% примерно до 25 мас.%, или от значения около 3 мас.% примерно до 25 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 25 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 25 мас.%, или от значения около 2 мас.% примерно до 20 мас.%, или от значения около 3 мас.% примерно до 20 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 20 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 20 мас.%, всё в расчёте на сухую основу.

Количества источника хрома и гидроксида алюминия в формуемой смеси также можно определять в расчёте на прокалённую массу, т.е. на основе количества оксида хрома (в форме Cr_2O_3) и оксида алюминия (в форме Al_2O_3) в прокалённом продукте формуемой смеси. Например, в определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, количество источника хрома (III) в формуемой смеси находится в диапазоне от значения около 5 мас.% примерно до 35 мас.% в форме Cr_2O_3 в расчёте на прокалённую массу. В различных вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, количество источника хрома (III) в формуемой смеси находится в диапазоне от значения около 10 мас.% примерно до 35 мас.%, или от значения около 15 мас.% примерно до 35 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 15 мас.% примерно до 30 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 25 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 25 мас.%, или от значения около 15 мас.% примерно до 25 мас.%, всё в форме Cr_2O_3 в расчёте на прокалённую массу.

Аналогичным образом, в определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, количество гидроксида алюминия в формуемой смеси находится в диапазоне от значения около 65 мас.% примерно до 95 мас.% в форме Al_2O_3 в расчёте на прокалённую массу. В различных вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, количество гидроксида алюминия в формуемой смеси находится в диапазоне от значения около 70 мас.% примерно до 95 мас.%, или от значения около 75 мас.% примерно до 95 мас.%, или от значения около 65 мас.% примерно до 90 мас.%, или от значения около 70 мас.% примерно до 90 мас.%, или от значения около 75 мас.% примерно до 90 мас.%, или от значения около 65 мас.% примерно до 85 мас.%, или от значения около 70 мас.% примерно до 85 мас.%, или от значения около 75 мас.% примерно до 85 мас.%, всё в форме Al_2O_3 в расчёте на прокалённую массу.

Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что формуемая смесь будет содержать воду в количестве, которое позволит формовать смесь, например, экструдировать, таблетировать или гранулировать. Количество воды может составлять, например, от значения около 3 мас.% примерно до 20 мас.% в расчёте на влажную массу. В определённых вариантах осуществления количество воды составляет, например, от значения около 5 мас.% примерно до 20 мас.%, или от значения около 8 мас.% примерно до 20 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 20 мас.%, или от значения около 3 мас.% примерно до 15 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 15 мас.%, или от значения около 8 мас.% примерно до 15 мас.%, или от значения около 10 мас.% примерно до 15 мас.%, или от значения около 3 мас.% примерно до 10 мас.%, или от значения около 5 мас.% примерно до 10 мас.%, всё в расчёте на влажную массу.

Ниже описаны дополнительные металлические компоненты (т.е. натрий, магний, калий, цирконий), которые можно добавлять при пропитке. Указанные компоненты можно добавлять в качестве альтернативы или дополнительно посредством формуемой смеси, используя соответствующие источники. Общее количество таких компонентов в катализаторе дегидрирования может быть таким, как описано ниже.

Разумеется, формуемая смесь может включать в себе и другие традиционные материалы, такие как связующие, цементы, порообразователи, текстуризаторы, присадки для экструзии, смазки, поверхностно-активные вещества и любые другие материалы для содействия смешиванию или формированию, или для придания желаемой структуры прокалённому материалу. Например, в определённых вариантах осуществления формуемая смесь включает в себе порообразующее органическое соединение, такое как полимер. Порообразующее органическое соединение не растворяется в воде формуемой смеси, и, таким образом, при формировании остаётся внутри материала в виде малых дискретных областей органического вещества. В ходе прокалики порообразующее органическое соединение выжигается, что приводит к образованию газа, который повышает пористость прокаливаемого материала. Порообразующий органический полимер может представлять собой, например, полиолефин, такой как полиэтилен, или производное целлюлозы, такое как метоцел. Порообразующее органическое соединение можно привносить в формуемую смесь в любом желательном количестве, например, в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% в расчёте на сухую основу. В определённых вариантах осуществления порообразующее органическое соединение присутствует в формуемой смеси в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,2 мас.% примерно до 5 мас.%, или от значения около 0,5 мас.% примерно до 5 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 3 мас.%, или от значения около 0,2 мас.% примерно до 3 мас.%, или от значения около 0,5 мас.% примерно до 3 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 2 мас.%, или от значения около 0,2 мас.% примерно до 2

мас.%, или от значения около 0,5 мас.% примерно до 2 мас.%.

Хотя обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что в формуемой смеси может присутствовать ряд других компонентов, в определённых желательных вариантах осуществления гидроксид алюминия, кислота и источник хрома (III) составляют основную часть сухой массы формуемой смеси. Например, в определённых вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе, гидроксид алюминия, кислота и источник хрома (III) составляют, по меньшей мере, около 80 мас.% формуемой смеси в расчёте на сухую основу. В определённых конкретных вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе, гидроксид алюминия, кислота и источник хрома составляют по меньшей мере около 90 мас.%, по меньшей мере около 95 мас.% или по меньшей мере около 98 мас.% формуемой смеси в расчёте на сухую основу.

Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что для получения формуемой смеси разнообразные компоненты можно смешивать различными способами, как ручными, так и механическими. Например, в определённых вариантах осуществления формуемую смесь смешивают при помощи смесителя периодического действия. При этом для получения формуемой смеси можно использовать и другие периодические или непрерывные процессы. Компоненты можно добавлять последовательно или вместе в любом удобном порядке, как будет очевидно обычному специалисту в данной области техники.

Как описано выше, способ получения хромового катализатора включает в себя формирование формуемой смеси. Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что формуемую смесь можно формовать в разнообразные формы, например, pellets, таблетки, сферы, таблетки, цилиндры, звёздочки, трилистники, четырёхлистники, пилюли, гранулы, соты и кубики. В данной области техники известны различные способы формования, например, экструзия, pelletization, таблетирование, гранулирование, окатывание. В определённых вариантах осуществления формуемую смесь формируют в pellets, например, путём прямой pelletization или экструзии в форму нитей, которые разрезают на pellets. Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что форма и размеры формованной смеси будут зависеть от способов, применяемых для формования смеси, и от желаемого конечного процесса. Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что формуемую смесь можно получать и формовать без включения в её состав каких-либо материалов, содержащих хром (VI). В определённых вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе, формованная смесь перед стадией прокаливания включает в себе меньше 1,0% хрома (VI), например, меньше 0,9%, или меньше 0,8%, или меньше 0,7%, или меньше 0,6%, или меньше 0,5%, или меньше 0,4%, или меньше 0,3%, или меньше 0,2%, или меньше 0,1%, или меньше 0,05%, или меньше 0,01%, или меньше 0,001% в расчёте на число моль, отнесённого к общему количеству хрома. Это можно осуществлять, например, путём использования источника хрома (III), который включает в себе меньше 1,0% хрома (VI), например, меньше 0,9%, или меньше 0,8%, или меньше 0,7%, или меньше 0,6%, или меньше 0,5%, или меньше 0,4%, или меньше 0,3%, или меньше 0,2%, или меньше 0,1%, или меньше 0,05%, или даже меньше 0,01%, или меньше 0,001%, в расчёте на число моль, отнесённого к общему количеству хрома.

Способ получения хромового катализатора также включает в себя прокаливание формованной смеси. В некоторых вариантах осуществления формованную смесь прокаливают при температуре в диапазоне от значения около 300°C примерно до 900°C, например, от значения около 350°C примерно до 850°C, или от значения около 400°C примерно до 800°C, или от значения около 450°C примерно до 750°C, или от значения около 500°C примерно до 700°C, или от значения около 525°C примерно до 675°C, или от значения около 550°C примерно до 650°C, или от значения около 575°C примерно до 625°C, либо температура составляет около 350°C, или около 400°C, или около 450°C, или около 500°C, или около 525°C, или около 550°C, или около 575°C, или около 600°C, или около 625°C, или около 650°C, или около 675°C, или около 700°C, или около 750°C, или около 800°C, или около 850°C.

В некоторых вариантах осуществления формованную смесь прокаливают в течение периода времени в диапазоне от значения около 1 ч примерно до 20 ч, например, от значения около 2 ч примерно до 12 ч. При этом обычный специалист в данной области техники может определить желаемое время прокаливания. Прокалку можно выполнять, например, в атмосфере воздуха или любой другой подходящей кислородсодержащей атмосфере.

Для получения желаемого материала обычный специалист в данной области техники выберет условия прокаливания, по возможности, включающие в себя время, температуры, концентрации кислорода и влаги и заключающие в себе множественные стадии прокаливания при различных условиях.

Формованную смесь можно прокаливать в две или больше ступеней, при этом каждая ступень имеет своё собственное время, температуру, концентрацию кислорода и влаги. Например, экструдаты можно сушить при 120°C в течение 1 ч в сухом воздухе, прокаливать при 400°C в течение 1,5 ч в сухом воздухе, а затем обрабатывать паром при 200°C в течение 0,5 ч в смеси воздуха и пара с соотношением 4:1. Однако использование множественных ступеней прокаливания не является обязательным: можно также использовать одну ступень, на которой формованную смесь выдерживают при постоянной температуре в течение определённого количества времени.

В определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем

документе, больший размер частиц прокалённой смеси, т.е. диаметр сферической формы, больший из размеров: длина или диаметр цилиндрической формы, или длина прямоугольной кубовидной формы и т.д., взятый как средняя величина для отдельных кусочков материала, находится в пределах диапазона от значения около 500 мкм примерно до 5 см, например, от значения около 500 мкм примерно до 4 см, или от значения около 500 мкм примерно до 3 см, или от значения около 500 мкм примерно до 2 см, или от значения около 750 мкм примерно до 1,5 см, или от значения около 1 мм примерно до 1 см, или от значения около 1 мм примерно до 750 мм, или от значения около 1 мм примерно до 500 мм, или от значения около 1 мм примерно до 250 мм, или от значения около 1 мм примерно до 200 мм, или от значения около 1 мм примерно до 150 мм, или от значения около 1 мм примерно до 100 мм, или от значения около 1 мм примерно до 75 мм, или от значения около 1 мм примерно до 50 мм, или от значения около 1 мм примерно до 25 мм, или от значения около 1 мм примерно до 20 мм, или от значения около 1 мм примерно до 15 мм, или от значения около 1 мм примерно до 10 мм, или от значения около 1 мм примерно до 5 мм, либо размер составляет около 500 мкм, или около 750 мкм, или около 1 мм, или около 1,5 мм, или около 2 мм, или около 2,5 мм, или около 3 мм, или около 3,5 мм, или около 4 мм, или около 4,5 мм, или около 5 мм, или около 10 мм, или около 25 мм, или около 50 мм, или около 75 мм, или около 100 мм, или около 250 мм, или около 500 мм, или около 750 мм, или около 1 см.

Прокалённая смесь, описанная выше, в определённых вариантах осуществления сама по себе может быть применима в качестве катализатора. Тем не менее, в других вариантах осуществления для получения катализатора дегидрирования может быть желательным увеличение количества хрома в смеси. Таким образом, в определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, способ получения хромового катализатора дополнительно включает в себя пропитывание прокалённой смеси водным пропиточным раствором, содержащим соль хрома (III), а затем прокаливание пропитанной смеси. В некоторых вариантах осуществления соль хрома (III) представляет собой нитрат хрома (III), который является особенно желательным вследствие его относительно высокой растворимости в воде. В других вариантах осуществления соль хрома (III) представляет собой соль органической кислоты, такую как ацетат хрома (III); указанные соли часто требуют множественных стадий пропитки в результате своей более низкой растворимости. В различных вариантах осуществления способов пропитки, иным путём описанных в настоящем документе, соль хрома (III) присутствует в водном растворе в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 20 мас.% примерно до 50 мас.%, например, от значения около 22,5 мас.% примерно до 50 мас.%, или от значения около 25 мас.% примерно до 50 мас.%, или от значения около 27,5 мас.% примерно до 47,5 мас.%, или от значения около 30 мас.% примерно до 45 мас.%, или от значения около 32,5 мас.% примерно до 42,5 мас.%, или от значения около 35 мас.% примерно до 40 мас.%, либо указанное количество составляет около 25 мас.%, или около 27,5 мас.%, или около 30 мас.%, или около 32,5 мас.%, или около 35 мас.%, или около 37,5 мас.%, или около 40 мас.%, или около 42,5 мас.%, или около 45 мас.%. В определённых вариантах осуществления соль хрома (III) присутствует в пропиточном растворе в количестве, достаточном для получения конечного материала катализатора, имеющего содержание хрома в диапазоне от значения около 15 мас.% примерно до 50 мас.% в виде Cr_2O_3 в расчёте на прокалённую массу. В различных вариантах осуществления соль хрома (III) присутствует в пропиточном растворе в количестве, достаточном для получения конечного материала катализатора, имеющего содержание хрома в диапазоне от значения около 20 мас.% примерно до 50 мас.%, или от значения около 25 мас.% примерно до 50 мас.%, или от значения около 30 мас.% примерно до 50 мас.%, или от значения около 15 мас.% примерно до 45 мас.%, или от значения около 20 мас.% примерно до 45 мас.%, или от значения около 25 мас.% примерно до 45 мас.%, или от значения около 30 мас.% примерно до 45 мас.%, или от значения около 15 мас.% примерно до 40 мас.%, или от значения около 20 мас.% примерно до 40 мас.%, или от значения около 25 мас.% примерно до 40 мас.%, или от значения около 30 мас.% примерно до 40 мас.%, всё в форме Cr_2O_3 в расчёте на прокалённую массу.

Как будет понятно обычному специалисту, пропитка увеличит количество хрома в материале. В определённых вариантах осуществления способов, описанных в настоящем документе, пропитка увеличивает количество хрома в материале в расчёте на сухую основу (т.е. при сравнении количества хрома в прокалённом материале с количеством хрома в катализаторе дегидрирования, вычисленным для формы Cr_2O_3 в расчёте на прокалённую массу) на величину от значения около 2 мас.% примерно до 15 мас.%.

В некоторых вариантах осуществления способов, иным путём описанных в настоящем документе, водный пропиточный раствор дополнительно содержит соль щелочного металла. Ион щелочного металла может способствовать подавлению кислотности оксида алюминия и улучшать селективность катализатора. Например, в некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, соль щелочного металла представляет собой соль натрия. В других вариантах осуществления солью щелочного металла является соль лития или калия. Обычному специалисту в данной области техники будет понятно, что соль щелочного металла можно привносить с различными противоионами. Например, в определённых вариантах осуществления соль щелочного металла привносят в форме гидроксида. В других вариантах осуществления соль щелочного металла привносят в форме карбоната или ацетата. Можно использовать нитраты, но они будут образовывать дополнительное количест-

во NO_x . Галогениды и сульфаты, как правило, нежелательны для использования. В определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, соль щелочного металла присутствует в пропиточном растворе в концентрации, достаточной для получения конечного материала катализатора с щелочным металлом в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.%, например, от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,75 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,5 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,25 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4 мас.%, или от значения около 0,15 мас.% примерно до 3,75 мас.%, или от значения около 0,2 мас.% примерно до 3,5 мас.%, или от значения около 0,25 мас.% примерно до 3,25 мас.%, или от значения около 0,3 мас.% примерно до 2,75 мас.%, или от значения около 0,35 мас.% примерно до 2,5 мас.%, либо количество составляет около 0,1 мас.%, или около 0,15 мас.%, или около 0,2 мас.%, или около 0,25 мас.%, или около 0,3 мас.%, или около 0,35 мас.%, или около 0,4 мас.%, или около 0,45 мас.%, или около 0,5 мас.%, или около 0,55 мас.%, или около 0,6 мас.%, или около 0,7 мас.%, или около 0,8 мас.%, или около 0,9 мас.%, или около 1 мас.%, или около 1,5 мас.%, или около 2 мас.%, или около 2,5 мас.%, или около 3 мас.%, или около 3,5 мас.%, или около 4 мас.%, или около 4,5 мас.%, вычисленных для формы оксида щелочного металла в расчёте на прокалённую массу.

В некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, водный пропиточный раствор дополнительно содержит соль циркония. В конечном материале катализатора цирконий предпочтительно может действовать как стабилизатор. Например, в некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, соль циркония является карбонатом циркония. В других вариантах осуществления соль циркония представляет собой оксинитрат циркония, однако его использование может увеличивать количество NO_x . В определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, соль циркония присутствует в пропиточном растворе в концентрации, достаточной для получения конечного материала катализатора с количеством циркония в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.%, например, от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,75 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,5 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,25 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4 мас.%, или от значения около 0,15 мас.% примерно до 3,75 мас.%, или от значения около 0,2 мас.% примерно до 3,5 мас.%, или от значения около 0,25 мас.% примерно до 3,25 мас.%, или от значения около 0,3 мас.% примерно до 2,75 мас.%, или от значения около 0,35 мас.% примерно до 2,5 мас.%, либо данное количество составляет около 0,1 мас.%, или около 0,15 мас.%, или около 0,2 мас.%, или около 0,25 мас.%, или около 0,3 мас.%, или около 0,35 мас.%, или около 0,4 мас.%, или около 0,45 мас.%, или около 0,5 мас.%, или около 0,55 мас.%, или около 0,6 мас.%, или около 0,7 мас.%, или около 0,8 мас.%, или около 0,9 мас.%, или около 1 мас.%, или около 1,5 мас.%, или около 2 мас.%, или около 2,5 мас.%, или около 3 мас.%, или около 3,5 мас.%, или около 4 мас.%, или около 4,5 мас.% в форме ZrO_2 в расчёте на прокалённую массу.

В некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, водный пропиточный раствор дополнительно содержит соль магния. Например, в некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, соль магния представляет собой гидроксид магния. В определённых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, соль магния присутствует в пропиточном растворе в концентрации, достаточной для получения конечного материала катализатора с количеством магния в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.%, например, от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,75 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,5 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4,25 мас.%, или от значения около 0,1 мас.% примерно до 4 мас.%, или от значения около 0,15 мас.% примерно до 3,75 мас.%, или от значения около 0,2 мас.% примерно до 3,5 мас.%, или от значения около 0,25 мас.% примерно до 3,25 мас.%, или от значения около 0,3 мас.% примерно до 2,75 мас.%, или от значения около 0,35 мас.% примерно до 2,5 мас.%, либо указанное количество составляет около 0,1 мас.%, или около 0,15 мас.%, или около 0,2 мас.%, или около 0,25 мас.%, или около 0,3 мас.%, или около 0,35 мас.%, или около 0,4 мас.%, или около 0,45 мас.%, или около 0,5 мас.%, или около 0,55 мас.%, или около 0,6 мас.%, или около 0,7 мас.%, или около 0,8 мас.%, или около 0,9 мас.%, или около 1 мас.%, или около 1,5 мас.%, или около 2 мас.%, или около 2,5 мас.%, или около 3 мас.%, или около 3,5 мас.%, или около 4 мас.%, или около 4,5 мас.% в форме MgO в расчёте на прокалённую массу.

В одном из вариантов осуществления водный пропиточный раствор содержит соль натрия, например, гидроксид натрия, присутствующий в количестве, достаточном для получения катализатора с натрием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любым другим количеством, подробно изложенном выше), вычисленном для формы оксида натрия в расчёте на прокалённую массу; и соль циркония, например, карбонат циркония, присутствующий в количестве, достаточном для получения катализатора с цирконием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любым другим количеством, подробно изложенном выше), вычисленном для формы ZrO_2 в расчёте на прокалённую массу. В другом варианте осуществления водный

пропиточный раствор содержит соль натрия, например, гидроксид натрия, присутствующий в количестве, достаточном для получения катализатора с натрием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы оксида натрия в расчёте на прокалённую массу; и соль калия, например, гидроксид калия, присутствующий в количестве, достаточном для получения катализатора с калием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы оксида калия в расчёте на прокалённую массу. В ещё одном варианте осуществления водный пропиточный раствор содержит соль щелочного металла, например, гидроксид натрия, нитрат натрия, нитрат калия или гидроксид калия, присутствующего в количестве, достаточном для получения катализатора с щелочным металлом, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы оксида щелочного металла в расчёте на прокалённую массу; и соль циркония, например, карбонат циркония, присутствующего в количестве, достаточном для получения катализатора с цирконием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы ZrO_2 в расчёте на прокалённую массу. В ещё одном варианте осуществления водный пропиточный раствор содержит соль щелочного металла, например, гидроксид натрия, нитрат натрия, нитрат калия или гидроксид калия, присутствующего в количестве, достаточном для получения катализатора с щелочным металлом, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы оксида щелочного металла в расчёте на прокалённую массу; и соль магния, например, гидроксид магния или нитрат магния, присутствующего в количестве, достаточном для получения катализатора с магнием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы MgO в расчёте на прокалённую массу. В другом варианте осуществления водный пропиточный раствор содержит соль циркония, например, карбонат циркония или оксинитрат циркония, присутствующего в количестве, достаточном для получения катализатора с цирконием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы ZrO_2 в расчёте на прокалённую массу; и соль магния, например, гидроксид магния или нитрат магния, присутствующего в количестве, достаточном для получения катализатора с магнием, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно изложенном выше), вычисленном для формы MgO в расчёте на прокалённую массу.

Примечательно, что подобно экструзии/прокатке для образования прокалённой смеси, процесс пропитки можно осуществлять практически в отсутствие хрома (VI). Соответственно, в некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, вещества, включённые в водный пропиточный раствор, содержат хром (VI) в количестве меньше 1%, например, меньше 0,9%, или меньше 0,8%, или меньше 0,7%, или меньше 0,6%, или меньше 0,5%, или меньше 0,4%, или меньше 0,3%, или меньше 0,2%, или меньше 0,1%, или меньше 0,05%, или меньше 0,01%, или меньше 0,001% в расчёте на число моль, отнесённого к общему количеству хрома.

После пропитки пропитанную смесь прокаливают. В некоторых вариантах осуществления данных способов, иным путём описанных в настоящем документе, пропитанную смесь прокаливают при температуре в пределах диапазона от значения около 400°C примерно до 1000°C, например, от значения около 425°C примерно до 1000°C, или от значения около 450°C примерно до 1000°C, или от значения около 475°C примерно до 1000°C, или от значения около 500°C примерно до 1000°C, или от значения около 525°C примерно до 975°C, или от значения около 550°C примерно до 950°C, или от значения около 575°C примерно до 925°C, или от значения около 600°C примерно до 900°C, или от значения около 625°C примерно до 875°C, или от значения около 650°C примерно до 850°C, или от значения около 675°C примерно до 825°C, или от значения около 700°C примерно до 800°C, либо температура составляет около 500°C, или около 525°C, или около 550°C, или около 575°C, или около 600°C, или около 625°C, или около 650°C, или около 675°C, или около 700°C, или около 725°C, или около 750°C, или около 775°C, или около 800°C, или около 825°C, или около 850°C, или около 875°C, или около 900°C.

Другой аспект данного раскрытия представляет собой катализатор дегидрирования, приготовленный любым способом, описанным в настоящем документе. В определённых вариантах осуществления площадь поверхности катализатора дегидрирования, иным способом описанного в настоящем документе, составляет, по меньшей мере, около 125 м²/г, например, по меньшей мере, около 130 м²/г, или, по меньшей мере, около 135 м²/г, или, по меньшей мере, около 140 м²/г, или, по меньшей мере, около 145 м²/г, или, по меньшей мере, около 150 м²/г, или, по меньшей мере, около 155 м²/г, или, по меньшей мере, около 160 м²/г, или, по меньшей мере, около 165 м²/г, или, по меньшей мере, около 170 м²/г, или, по меньшей мере, около 175 м²/г.

В некоторых вариантах воплощения катализаторов дегидрирования, иным образом описанных в настоящем документе, хром присутствует в катализаторе дегидрирования в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 15 мас.% примерно до 50 мас.%, вычисленном для формы Cr_2O_3 в

массу; и магний (например, по существу в виде оксида магния), присутствующего в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения около 0,1 мас.% примерно до 5 мас.% (или любом другом количестве, подробно описанном выше), вычисленном для формы MgO в расчёте на прокалённую массу.

Ещё один вариант осуществления настоящего раскрытия представляет собой способ дегидрирования углеводов. Способ включает в себя получение катализатора дегидрирования, описанного в настоящем документе (например, приготовленного любым способом, изложенным в настоящем документе). Способ также включает в себя контактирование углеводородного сырья с полученным катализатором дегидрирования. В одном из примеров изобутан превращается в изобутилен. В другом примере н-бутан превращается в н-бутены. В ещё одном примере пропан превращается в пропилен. В типичном процессе углеводородное сырьё подают в сосуд под давлением, заключающий в себе катализатор дегидрирования данного раскрытия. Сырьё можно вводить в слой реактора, заключающий в себе катализатор дегидрирования, с постоянной скоростью или, в качестве альтернативы, с переменной скоростью. Сырьё можно нагревать до повышенной температуры перед вводом в слой реактора. Катализатор можно заключать в один слой в сосуде реактора или разделять на множество слоев внутри реактора. Система для реакции дегидрирования может включать в себя один или несколько реакционных сосудов, соединённых последовательно. Сырьё может проходить вертикально в реакционную зону восходящим или нисходящим потоком через слой катализатора в типичном проточном реакторе или проходить горизонтально через слой катализатора в реакторе с радиальным потоком. С целью предотвращения дегидратации катализатора, которая может влиять на показатели катализатора, в реакционную зону предпочтительно добавляют контролируемое количество воды в концентрациях от значения около 0,01% примерно до 6% в расчёте на углеводородное сырьё.

В определённых вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе, углеводородное сырьё может заключать в себе любой C_3 , C_4 или C_5 -углеводород. Углеводороды могут представлять собой прямоцепные или разветвлённые углеводороды, либо их смесь. Как будет понятно обычному специалисту в данной области техники, углеводородное сырьё может заключать в себе ряд сочетаний C_3 , C_4 и/или C_5 -углеводородов. В некоторых вариантах осуществления углеводородное сырьё включает в себе пропан. В некоторых вариантах осуществления углеводородное сырьё включает в себе изобутан. В некоторых вариантах осуществления углеводородное сырьё включает в себе н-бутан.

В некоторых вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе, осуществляют контактирование углеводорода с полученным катализатором дегидрирования при почасовой объёмной скорости жидкости (LHSV) от значения около $0,25 \text{ ч}^{-1}$ примерно до 2 ч^{-1} , например, от значения около $0,25 \text{ ч}^{-1}$ примерно до $1,75 \text{ ч}^{-1}$, или от значения около $0,5 \text{ ч}^{-1}$ примерно до $1,5 \text{ ч}^{-1}$, или от значения около $0,75 \text{ ч}^{-1}$ примерно до $1,25 \text{ ч}^{-1}$, либо скорость составляет около $0,25 \text{ ч}^{-1}$, или около $0,5 \text{ ч}^{-1}$, или около $0,75 \text{ ч}^{-1}$, или около 1 ч^{-1} , или около $1,25 \text{ ч}^{-1}$, или около $1,5 \text{ ч}^{-1}$, или около $1,75 \text{ ч}^{-1}$, или около 2 ч^{-1} .

В некоторых вариантах осуществления данных способов, описанных в настоящем документе, контактирование углеводородного сырья с катализатором осуществляют при температуре в пределах диапазона от значения около 300°C примерно до 800°C , например, от значения около 325°C примерно до 800°C , или от значения около 350°C примерно до 800°C , например, от значения около 375°C примерно до 775°C , или от значения около 400°C примерно до 750°C , или от значения около 425°C примерно до 725°C , или от значения около 450°C примерно до 700°C , или от значения около 475°C примерно до 675°C , или от значения около 500°C примерно до 625°C , или от значения около 525°C примерно до 600°C , либо температура составляет около 400°C , или около 425°C , или около 450°C , или около 475°C , или около 500°C , или около 525°C , или около 540°C , или около 555°C , или около 570°C , или около 585°C , или около 600°C , или около 625°C , или около 650°C , или около 675°C , или около 700°C .

Примеры

Примеры, которые следуют ниже, являются иллюстративным материалом для конкретных вариантов осуществления настоящего изобретения и разнообразных вариантов его применения. Они изложены только в целях пояснения и не должны восприниматься как ограничивающие данное изобретение.

Стоктон-на-Тисе, Великобритания), азотную кислоту, полиэтилен и воду смешивали и пеллетизировали с использованием бегункового смесителя. Пеллетизированную смесь сушили при 120°C , затем прокалывали при 600°C .

После этого прокалённый материал пропитывали водным раствором, содержащим 37 мас.% нитрата хрома, наряду с гидроксидом натрия, нитратом магния и карбонатом циркония. Пропитанный материал прокалывали при 760°C . Прокалённый, пропитанный материал содержал 24,5 мас.% Cr_2O_3 ; 0,6 мас.% Na_2O ; 1,0 мас.% MgO и 0,7 мас.% ZrO_2 , при этом остальная часть материала представляла собой Al_2O_3 .

Прокалённую смесь помещали в реактор и проводили испытания активности в дегидрировании пропана при различных температурах реактора и почасовой объёмной скорости жидкости (LHSV), равной 1 ч^{-1} . Испытательные реакции осуществляли в циклическом режиме дегидрирования-регенерации, при температуре, находящейся в диапазоне $538\text{--}593^\circ\text{C}$, давлении дегидрирования 0,5 атм и давлении регенерации 1 атм. Цикл состоял из 3 мин восстановления катализатора водородом, H_2 при температуре дегидрирования с последующим дегидрированием в течение 10 мин. По завершении дегидрирования катализатор регенерировали в атмосфере воздуха в течение 15 мин при температуре дегидрирования. В

таблице приведены каталитические показатели носителя в реакции дегидрирования (т.е. прокалённый материал до пропитки раствором хрома, циркония и натрия) в сравнении с катализатором дегидрирования, приготовленным с использованием обычной пропитки оксидноалюминиевого носителя хромовой кислотой (т.е. Cr (VI)).

Показатели пропитанного катализатора дегидрирования пропана

	Катализатор дегидрирования, полученный пропиткой алюмохромового носителя	Стандартный катализатор
Свойства катализатора		
Общее содержание Cr ₂ O ₃ (масс.%)	24,5	19,6
Активность при 538°C		
C ₁ - C ₂ (масс.%)	2,43	2,47
Конверсия пропана (масс.%)	36,28	37,00
Селективность по пропилену (масс.%)	83,08	83,29
Выход пропилена (масс.%)	30,1	30,79
Выход кокса (масс.%)	1,07	0,83
Активность при 567°C		
C ₁ - C ₂ (масс.%)	4,81	5,14
Конверсия пропана (масс.%)	49,45	49,52
Селективность по пропилену (масс.%)	79,23	77,74
Выход пропилена (масс.%)	39,23	38,58
Выход кокса (масс.%)	1,49	1,60
Активность при 593°C		
C ₁ - C ₂ (масс.%)	8,51	10,08
Конверсия пропана (масс.%)	62,42	62,84
Селективность по пропилену (масс.%)	72,59	68,59
Выход пропилена (масс.%)	45,25	43,01
Выход кокса (масс.%)	3,66	4,47

Указанные результаты демонстрируют, что катализаторы дегидрирования настоящего раскрытия, приготовленные без материалов, содержащих Cr (VI), демонстрируют аналогичные или лучшие показатели, чем традиционные катализаторы дегидрирования, полученные с использованием материалов, содержащих Cr (VI).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения хромового катализатора, который включает получение формуемой смеси, содержащей, в расчёте на сухую основу, гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от 40 до 90 мас.%; кислоту, присутствующую в количестве, находящемся в пределах диапазона от 2 до 15 мас.%; и источник хрома (III), присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от 2 до 35 мас.%, при этом источником хрома (III) является оксид хрома (III), гидроксид хрома (III), галогенид хрома (III), ацетат хрома (III) или стеарат хрома (III); формование полученной формуемой смеси; и прокаливание формованной смеси; при этом материалы, включённые в формуемую смесь перед стадией прокаливания, содержат меньше 1% хрома (VI).
2. Способ по п.1, в котором материалы, включённые в формуемую смесь перед стадией прокаливания, содержат меньше 0,01% хрома (VI).
3. Способ по п.1 или 2, в котором формуемая смесь включает гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения 60 до 90 мас.% в расчёте на сухую основу, предпочтительно от 50 до 80 мас.%, более предпочтительно от 60 до 80 мас.%, еще более предпочтительно от 40 до 70 мас.%, наиболее предпочтительно от 50 до 70 мас.%, всё в расчёте на сухую основу.
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором кислота представляет собой азотную кислоту, муравьиную кислоту или уксусную кислоту.
5. Способ по любому из пп.1-4, в котором кислота присутствует в формуемой смеси в количестве, находящемся в пределах диапазона от 4 до 10 мас.%.
6. Способ по любому из пп.1-5, в котором источник хрома (III) присутствует в формуемой смеси в количестве, находящемся в пределах диапазона от 3 до 25 мас.% в расчёте на сухую основу.
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором формуемая смесь содержит воду в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения 3 до 20 мас.% в расчёте на влажную массу.
8. Способ по любому из пп.1-7, в котором гидроксид алюминия, кислота и источник хрома (III) составляют по меньшей мере 80 мас.% формуемой смеси в расчёте на сухую основу, предпочтительно по

меньшей мере 95 мас.% формуемой смеси в расчёте на сухую основу.

9. Способ по любому из пп.1 и 4, в котором формуемая смесь включает в себе гидроксид алюминия, присутствующий в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения 60 до 90 мас.% в расчёте на сухую основу;

кислота присутствует в формуемой смеси в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения 4 до 10 мас.%;

источник хрома (III) присутствует в формуемой смеси в количестве, находящемся в пределах диапазона от значения 3 до 25 мас.% в расчёте на сухую основу;

при этом гидроксид алюминия, кислота и источник хрома (III) составляют по меньшей мере 95 мас.% формуемой смеси в расчёте на сухую основу; и

материалы формуемой смеси включают меньше чем 0,5% хрома (VI).

10. Способ по любому из пп.1-9, дополнительно включающий пропитывание прокалённой смеси водным пропиточным раствором, содержащим соль хрома (III); и прокаливание пропитанной смеси.

11. Способ по п. 10, в котором соль хрома (III) присутствует в пропиточном растворе в количестве, достаточном для получения конечного материала катализатора, имеющего содержание хрома в диапазоне от значения 15 до 50 мас.%, в форме Cr_2O_3 в расчёте на прокалённую массу.

12. Способ по п.10 или 11, в котором материалы, включённые в водный пропиточный раствор, перед стадией прокаливания содержат меньше чем 1% хрома (VI).

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором хромовый катализатор является хромовым катализатором дегидрирования углеводов.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
