

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041762**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.30

(21) Номер заявки
202091675

(22) Дата подачи заявки
2019.01.14

(51) Int. Cl. **B01J 23/89** (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)

(54) **КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

(31) **62/622,201**

(32) **2018.01.26**

(33) **US**

(43) **2020.10.08**

(86) **PCT/US2019/013438**

(87) **WO 2019/147424 2019.08.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЛАРИАНТ ИНТЕРНЕШНЛ ЛТД
(CN)

(72) Изобретатель:
Син Жун, Фридман Владимир (US)

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

(56) **US-A1-2017120222**
CN-A-105582929
EP-A2-1074299

(57) Изобретение относится к катализаторам, включающим галлий, церий и носитель из смешанных оксидов, пригодных для дегидрирования углеводородов, к способам получения таких катализаторов и к способам дегидрирования углеводородов с такими катализаторами. Например, в одном осуществлении каталитическая композиция включает оксид галлия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-30 мас.%, оксид церия, присутствующий в композиции в количестве в пределах диапазона около 0,1-15 мас.%, промотор M1, выбранный из Pt, Ir, La или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,005-4 мас.%, промотор M2, выбранный из элементов 1 группы (например, Li, Na, K, Cs), присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-3 мас.%, и носитель S1, выбранный из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 60-99 мас.%

B1**041762****041762****B1**

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Данная заявка испрашивает преимущество приоритета предварительной заявки на US патент № 62/622201, поданной 26 января 2018 г., которая полностью включена в настоящий документ ссылкой.

Предпосылки создания изобретения

Область техники, к которой относится изобретение.

Это раскрытие относится в целом к каталитическим материалам и способам их получения и использования. Более конкретно, настоящее раскрытие относится к катализаторам на основе галлия, включающим компоненты нескольких оксидов металлов, способам получения таких катализаторов и к способам дегидрирования углеводородов такими катализаторами.

Известный уровень техники.

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

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

Катализаторы дегидрирования на основе галлия известны уже около двух десятилетий. Они, в целом, не опасны, и их применение не представляет значительных экологических проблем. Однако эти катализаторы имеют ограничения по активности и стабильности, особенно для коммерчески важного дегидрирования пропана, н-бутана и изобутана.

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

Краткое изложение существа изобретения

Одним из аспектов изобретения является прокаленная каталитическая композиция для дегидрирования, включающая

оксид галлия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-30 мас.%, Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец;

оксид церия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1 -15 мас.%, CeO_2 в пересчете на прокаленный образец;

промотор M1, выбранный из платины, иридия, лантана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,005-4 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец;

промотор M2, выбранный из элементов 1 группы, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-3 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец; и

носитель S1, выбранный из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 60-99 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец.

Другим аспектом изобретения является способ дегидрирования углеводорода, включающий контактирование углеводородного сырья с катализатором в условиях, достаточных для образования дегидрированного углеводорода.

Другие аспекты раскрытия будут очевидны для специалиста в данной области техники с учетом раскрытия в заявке.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) конверсию дегидрирования пропана и селективность по пропилену для нескольких катализаторов, описанных в заявке.

Фиг. 2 представляет собой линейный график, показывающий данные об активности и селективности нескольких катализаторов, описанных в заявке (сверху вниз на правой стороне набора кривых, комм., A3, A4, A5, A6 и A7, в течение трех циклов дегидрирования).

Фиг. 3 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) выход кокса и побочного продукта $\text{C}_1\text{-C}_2$ в цикле дегидрирования пропана с использованием различных катализаторов, описанных в заявке.

Фиг. 4 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов)

данные о конверсии пропана и селективности по пропилену для нескольких катализаторов, описанных в заявке.

Фиг. 5 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) данные о конверсии пропана и селективности по пропилену для нескольких катализаторов, описанных в заявке.

Фиг. 6 представляет собой гистограмму, показывающую (слева направо в каждом наборе столбцов) данные о конверсии пропана и селективности по пропилену для нескольких катализаторов, описанных в заявке.

Подробное описание

Подробности, показанные в данном документе, приведены в качестве примера и в целях иллюстративного обсуждения только предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения и представлены с целью предоставления того, что, как полагают, является наиболее полезным и легко понятным описанием принципов, и концептуальных аспектов различных вариантов осуществления изобретения. В связи с этим не предпринимаются попытки показать структурные детали изобретения более подробно, чем это необходимо для фундаментального понимания изобретения, описание совместно с чертежами и/или примерами, позволяющие специалистам в данной области техники понять, как формы изобретения могут быть воплощены на практике. Таким образом, прежде чем будут описаны раскрытые процессы и устройства, следует понимать, что аспекты, описанные в данном документе, не ограничены конкретными вариантами осуществления, устройствами или конфигурациями и как таковые могут, конечно, варьироваться. Также следует понимать, что терминология, используемая в данном документе, предназначена только для описания конкретных аспектов и, если не определено в заявке, не предназначена для ограничения.

Термины "один", "любой", "этот" и аналогичные объекты, используемые в контексте описания изобретения (особенно в контексте последующей формулы изобретения), должны толковаться как охватывающие как единственное, так и множественное число, если иное не указано в описании или явно не противоречит контексту. Перечисление диапазонов значений в данном документе просто предназначено для того, чтобы служить кратким способом индивидуальной ссылки на каждое отдельное значение, попадающее в диапазон. Если в описании не указано иное, каждое отдельное значение включается в описание, как если бы оно было отдельно указано в заявке. Диапазоны могут быть выражены в данном документе как от "около" одного конкретного значения и/или до "около" другого конкретного значения. Когда приведен такой диапазон, другой аспект включает от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения. Точно так же, когда значения выражены в виде приближений с использованием предшествующего "около", будет понятно, что конкретное значение образует другой аспект. Далее будет понятно, что конечные точки каждого из диапазонов являются значимыми как по отношению к другой конечной точке, так и независимо от другой конечной точки.

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

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

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

Если не указано иное, все числа, выражающие количества ингредиентов, свойства, такие как молекулярная масса, условия реакции и так далее, используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как изменяемые во всех случаях термином "около". Соответственно, если не указано иное, числовые параметры, представленные в описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приближительными значениями, которые могут варьироваться в зависимости от требуемых свойств, которые

могут быть получены с помощью настоящего изобретения. По меньшей мере, но не в качестве попытки ограничить применение доктрины эквивалентов к объему формулы изобретения, каждый числовой параметр, по меньшей мере, должен истолковываться с учетом числа указанных значащих цифр и путем применения обычных методов округления. Когда требуется дополнительная ясность, термин "около" имеет значение, разумно приписываемое ему специалистом в данной области техники, когда используется в сочетании с указанным числовым значением или диапазоном, т.е. обозначает несколько больше или несколько меньше, чем указанное значение или диапазон в пределах $\pm 20\%$ от заявленного значения; $\pm 19\%$ от заявленного значения; $\pm 18\%$ от заявленного значения; $\pm 17\%$ от заявленного значения; $\pm 16\%$ от заявленного значения; $\pm 15\%$ от заявленного значения; $\pm 14\%$ от заявленного значения; $\pm 13\%$ от заявленного значения; $\pm 12\%$ от заявленного значения; $\pm 11\%$ от заявленного значения; $\pm 10\%$ от заявленного значения; $\pm 9\%$ от заявленного значения; $\pm 8\%$ от заявленного значения; $\pm 7\%$ от заявленного значения; $\pm 6\%$ от заявленного значения; $\pm 5\%$ от заявленного значения; $\pm 4\%$ от заявленного значения; $\pm 3\%$ от заявленного значения; $\pm 2\%$ от заявленного значения; или $\pm 1\%$ от заявленного значения.

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

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

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

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

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

Настоящее раскрытие относится к композициям катализатора дегидрирования, которые включают оксид галлия, оксид церия, один или несколько промоторов, выбранных из платины, иридия, лантана, их смеси и элементов 1 группы, и смешанный оксидный носитель. Раскрытие демонстрирует, что такие катализаторы, которые преимущественно могут не содержать хромсодержащих материалов, могут иметь характеристики, сравнимые или даже лучшие, чем у обычных коммерчески доступных катализаторов.

Одним из аспектов изобретения является прокаленная каталитическая композиция дегидрирования. Каталитическая композиция включает оксид галлия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-30 мас.% в пересчете на прокаленный Ga_2O_3 , и оксид церия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-15 мас.%, CeO_2 в пересчете на прокаленный образец. Каталитическая композиция включает промотор M1, выбранный из Pt, Ir, La и их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,005-4 мас.%, и промотор M2 выбранный из элементов 1 группы (например, Li, Na, K, Cs), присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-3 мас.%, каждого оксида в пересчете на прокаленный образец. Каталитическая композиция включает носитель S1, выбранный из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана и их смеси, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне около 60-99 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец.

В некоторых осуществлениях, которые описаны в заявке далее, каталитическая композиция вклю-

чает промотор M1-B, выбранный из Sn и Pd, присутствующий в композиции в количестве до около 0,5 мас.%, (например, в диапазоне около 0,005-0,5 мас.%) в пересчете на прокаленный оксид.

В некоторых осуществлениях, которые описаны в заявке далее, каталитическая композиция включает промотор M3, выбранный из элементов 2 группы (например, Mg, Ca, Sr, Ba) и элементов 7-10 группы (например, Fe, Mn, Ni, Co), присутствующий в композиции в количестве до около 10 мас.% (например, в диапазоне около 0,05-10 мас.%) в пересчете на прокаленный оксид.

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

Авторы настоящего изобретения, не намереваясь ограничиваться какой-либо теорией, полагают, что галлий действует в качестве основных каталитических частиц в реакциях дегидрирования, ускоряемых каталитическими композициями, описанными в заявке. Как описано выше, в одном аспекте композиций по раскрытию галлий присутствует в количестве около 0,1-30 мас.%, в пересчете на прокаленный Ga_2O_3 . Например, в определенных осуществлениях композиций, которые описаны далее, галлий присутствует в количестве около 0,1-27,5 мас.%, или около 0,1-25 мас.%, или около 0,1-22,5 мас.%, или около 0,1-20 мас.%, или около 0,1-17,5 мас.%, или около 0,1-15 мас.%, или около 0,1-12,5 мас.%, или около 0,1-10 мас.%, или около 0,5-30 мас.%, или около 1-30 мас.%, или около 2,5 до около 30 мас.%, или около 5-30 мас.%, или около 7,5-30 мас.%, или около 10-30 мас.%, или около 12,5-30 мас.%, или около 15-30 мас.%, или около 17,5-30 мас.%, или около 20-30 мас.%, или около 0,5-27,5 мас.%, или около 0,5-25 мас.%, или около 1-22,5 мас.%, или около 1-20 мас.%, или около 1,5-17,5 мас.%, или около 2-15 мас.% в пересчете на прокаленный Ga_2O_3 .

Авторы настоящего изобретения, не намереваясь ограничиваться какой-либо теорией, полагают, что оксид церия действует как основной каталитический компонент в реакциях дегидрирования, ускоряемых описанными в заявке каталитическими композициями. Как описано выше, в одном аспекте композиций по настоящему раскрытию оксид церия присутствует в количестве в диапазоне около 0,1-15 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец. Например, в определенных осуществлениях композиций, которые описаны в заявке далее, оксид церия присутствует в количестве в диапазоне около 0,1-14 мас.%, или около 0,1-13 мас.%, или около 0,1-12 мас.%, или около 0,1-11 мас.%, или около 0,1-10 мас.%, или около 0,1-9 мас.%, или около 0,1-8 мас.%, или около 0,1-7 мас.%, или около 0,1-6 мас.%, или около 0,1-5 мас.%, или около 0,1-4 мас.%, или около 0,1-3 мас.%, или около 0,5-15 мас.%, или около 1-15 мас.%, или около 2-15 мас.%, или около 3-15 мас.%, или около 4-15 мас.%, или около 5-15 мас.%, или около 6-15 мас.%, или около 7-15 мас.%, или около 8-15 мас.%, или около 9-15 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец.

Как описано выше, в одном аспекте композиций по раскрытию M1, выбранный из платины, иридия, лантана или их смеси, присутствует в количестве в диапазоне около 0,005-4 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M1 выбран из Pt и Ir. В другом примере в некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, M1 выбран из смеси Pt и La и смеси Ir и La. В некоторых осуществлениях композиций, которые описаны в заявке далее, M1 представляет собой смесь Pt и La с массовым соотношением Pt к La в диапазоне около 5:1-1:5, или около 4:1-1:5, или около 3:1-1:5, или около 2:1-1:5, или около 1:1-1:5, или около 5:1-1:4, или около 5:1-1:3, или около 5:1-1:2, или 5:1-1:1, или 4:1-1:4, или 3:1-1:3, или 2:1-1:2. В определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M1 представляет собой смесь Ir и La, с массовым соотношением Ir к La в диапазоне около 5:1-1:5 или около 4:1-1:5, или 3:1-1:5, или 2:1-1:5, или 1:1-1:5, или 5:1-1:4, или около 5:1-1:3, или 5:1-1:2, или 5:1-1:1, или 4:1-1:4, или 3:1-1:3 или 2:1-1:2.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, M1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,005-3,75 мас.%, или около 0,005-3,5 мас.%, или около 0,005-3,25 мас.%, или около 0,005-3 мас.%, или около 0,005-2,75 мас.%, или около 0,005-2,5 мас.%, или около 0,005-2,25 мас.%, или около 0,005-2 мас.%, или 0,005-1,75 мас.%, или около 0,005-1,5 мас.%, или около 0,005-1,25 мас.%, или около 0,005-1 мас.%, или около 0,005-0,9 мас.%, или около 0,005-0,8 мас.%, или около 0,005-0,7 мас.%, или около 0,005-0,6 мас.%, или около 0,005-0,5 мас.%, или около 0,01 мас.%, около 4-4 мас.%, или около 0,05-4 мас.%, или около 0,1-4 мас.%, или около 0,2-4 мас.%, или около 0,3-4 мас.%, или около 0,4-4 мас.%, или около 0,5-4 мас.%, или около 0,6-4 мас.%, или около 0,7-4 мас.%, или около 0,8-4 мас.%, или около 0,9-4 мас.%, или около 1-4 мас.%, или около 0,0075-3,5 мас.%, или около 0,0075-3 мас.%, или около 0,01-2,5 мас.%, или около 0,01-2 мас.%, или около 0,01-1,9 мас.%, или около 0,01-1,8 мас.%, или около 0,01-1,7 мас.%, или около 0,01-1,6 мас.%, или около 0,01-1,5 мас.%, или около 0,01-1,4 мас.%, или около 0,01-1,3 мас.%, или около 0,01-1,2 мас.%, или около 0,015-1,1 мас.%, или около 0,02-1 мас.%, или около 0,02-0,9 мас.%, или около 0,02-0,8 мас.%, или около 0,02-0,7 мас.%, или около 0,02-0,6 мас.%, или около 0,02-0,5 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Как описано выше, в одном аспекте композиций по изобретению M2, выбранный из элементов 1 группы периодической таблицы, присутствует в количестве в диапазоне около 0,05-3 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец. В определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M2 выбран из лития, натрия, калия и цезия. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M2 представляет собой калий. В определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M2 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-2,75 мас.%, или около 0,05-2,5 мас.%, или около 0,05-2,25 мас.%, или около 0,05-2 мас.%, или около 0,05-1,75 мас.%, или около 0,05-1,5 мас.%, или около 0,05-1,25 мас.%, или около 0,05-1 мас.%, или около 0,1-3 мас.%, или около 0,25-3 мас.%, или около 0,5-3 мас.%, или около 0,75-3 мас.%, или около 1-3 мас.%, или около 1,25-3 мас.%, или около 1,5-3 мас.%, или около 1,75-3 мас.%, или около 2-3 мас.%, или около 0,1-2,5 мас.%, или около 0,1-2 мас.%, или около 0,1-1,75 мас.%, или около 0,1-1,5 мас.%, или около 0,1 мас.%, около 1,25 мас.%, или около 0,1-1 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, композиция дополнительно включает промотор M1-B, выбранный из олова и палладия, присутствующий в количестве до около 0,5 мас.%, например, в диапазоне около 0,005-0,5 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M1-B представляет собой олово. В определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M1-B присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,005-0,4 мас.%, или около 0,005-0,3 мас.%, или около 0,005-0,2 мас.%, или около 0,005-0,1 мас.%, или около 0,005-0,05 мас.%, или около 0,01-0,5 мас.%, или около 0,025-0,5 мас.%, или около 0,05-0,5 мас.%, или около 0,075-0,5 мас.%, или около 0,1-0,5 мас.%, или около 0,2-0,5 мас.%, или около 0,3-0,5 мас.%, или около 0,0075-0,4 мас.%, или около 0,01-0,3 мас.% мас.%, или около 0,01-0,2 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных в заявке далее, композиция дополнительно включает промотор M3, выбранный из элементов 2 группы и 7-10 групп периодической таблицы, присутствующий в количестве до около 10 мас.%, например в диапазоне около 0,05-10 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M3 выбран из магния, кальция, стронция, бария, марганца, железа, кобальта и никеля. В другом примере в некоторых осуществлениях композиций, которые описаны здесь в другом месте, M3 выбран из магния, кальция, стронция, бария, марганца и железа. В определенных осуществлениях композиций, описанных далее, M3 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-9 мас.%, или около 0,05-8 мас.%, или около 0,05-7 мас.%, или около 0,05-6 мас.%, или около 0,05-5 мас.%, или около 0,1-10 мас.%, или около 0,25-10 мас.%, или около 0,5-10 мас.%, или около 1-10 мас.%, или около 2-10 мас.%, или около 3-10 мас.%, или около 4-10 мас.%, или около 5-10 мас.%, или около 0,075-9 мас.%, или около 0,1-8 мас.%, или около 0,1-7 мас.%, или около 0,1-6 мас.%, или около 0,1-5 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, оксид галлия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 1-20 мас.%, около 1-17,5 мас.%, или около 2-15 мас.%, Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец. В некоторых таких осуществлениях оксид церия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-10 мас.%, около 0,1-5 мас.%, или около 0,1-3 мас.%, CeO_2 в пересчете на прокаленный образец. В некоторых таких осуществлениях M1 представляет собой платину, иридий, лантан или их смесь, присутствующие в композиции в количестве в диапазоне около 0,01-2 мас.%, около 0,015-1,5 мас.% или около 0,02-1 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец. В некоторых таких осуществлениях M2 представляет собой калий, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-2 мас.%, около 0,075-1,5 мас.% или около 0,1-1 мас.% K_2O в пересчете на прокаленный образец. В некоторых таких осуществлениях M1-B представляет собой олово или палладий, присутствующие в количестве в диапазоне около 0,005-0,5 мас.%, 0,0075-0,3 мас.%, или около 0,01-0,2 мас.% SnO_2 или PdO соответственно в пересчете на прокаленный образец. В некоторых таких осуществлениях M3 выбран из Mg, Ca, Sr, Ba, Mn и Fe, присутствующих в количестве в диапазоне около 0,05-7 мас.%, около 0,075- 6 мас.%, или около 0,1-5 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Как описано выше, в одном аспекте композиций по раскрытию S1, выбранный из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана или их смеси, присутствует в количестве в диапазоне около 60-99 мас.% оксидов в пересчете на прокаленный образец. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой оксид алюминия.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида кремния с массовым соотношением в диапазоне около 0,5:1-25:1. Специалист в данной области поймет, что при использовании в заявке "смесь" оксида алюминия и диоксида кремния включает гомогенные и гетерогенные смеси. Например, смесь оксида алюминия и диоксида кремния может содержать сеть ковалентных связей, включающую атомы кремния и алюминия (например, -Si-O-Al-), так и дискретные домены как диоксида кремния, так и оксида алюминия. В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида кремния с массовым соотношением в диапазоне около 0,5:1- 1:1, или около 1:1-2:1, или около 2:1-5:1, или около 5:1-10:1, или около 10:1-15:1, или около 15:1-20:1, или около 20:1-25:1.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида циркония с массовым соотношением в диапазоне около 1:1-25:1. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида циркония с массовым соотношением в диапазоне около 1:1-2:1, или около 2:1-5:1, или около 5:1-10:1, или около 10:1-15:1, или около 15:1-20:1, или около 20:1-25:1.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида титана с массовым соотношением в диапазоне около 1,5:1-25:1. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида титана с массовым соотношением в диапазоне около 1:5-2:1, или около 2:1-5:1, или 5:1-10:1, или 10:1-15:1, или 15:1-20:1, или 20:1-25:1.

В некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида циркония, оксид алюминия и диоксид кремния присутствуют с массовым соотношением в диапазоне около 0,1:1-25:1, и оксид алюминия и диоксид циркония присутствуют с массовым соотношением в диапазоне около 90:1-40:1. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, S1 представляет собой смесь оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида циркония, оксид алюминия и диоксид кремния присутствуют с массовым соотношением в диапазоне около 0,1:1-0,5:1, или около 0,5:1-1:1, или около 1:1-2:1, или около 2:1-5:1, или около 5:1-10:1, или около 10:1-15:1, или около 15:1-20:1, или около 20:1-25:1, и оксид алюминия и диоксид циркония присутствуют с массовым соотношением в диапазоне около 90:1-80:1, или около 80:1-70:1, или 70:1-60:1, или 60:1-50:1, или 50:1-40:1.

Специалист в данной области поймет, что каталитическая композиция в некоторых осуществлениях, описанных далее, может быть по существу свободной от хрома. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, каталитическая композиция включает менее около 1 мас.%, или менее около 0,9 мас.%, или менее около 0,8 мас.%, или менее около 0,7 мас.%, или менее около 0,6 мас.%, или менее около 0,5 мас.%, или менее около 0,4 мас.%, или менее около 0,3 мас.%, или менее около 0,2 мас.%, или менее около 0,1 мас.%, или менее около 0,05 мас.%, или менее около 0,01 мас.%, хрома в пересчете на Cr_2O_3 .

Специалист в данной области поймет, что каталитическая композиция в некоторых осуществлениях, описанных далее, может быть, по существу, свободной от каждого из лантанидов, отличных от лантана и церия. Например, в определенных осуществлениях композиций, описанных далее, каталитическая композиция включает менее около 2 мас.%, или менее около 1,5 мас.%, или менее около 1 мас.%, или менее около 0,9 мас.%, или менее около 0,8 мас.%, или менее около 0,7 мас.%, или менее около 0,6 мас.%, или менее около 0,5 мас.%, или менее около 0,4 мас.%, или менее около 0,3 мас.%, или менее около 0,2 мас.%, или менее около 0,1 мас.%, или менее около 0,05 мас.%, или менее около 0,01 мас.%, лантанидов, отличных от лантана и церия в пересчете на La_2O_3 и CeO_2 соответственно.

В некоторых подходящих осуществлениях композиций, описанных далее, общее количество оксида галлия, оксида церия, промоторов (например, M1, M1-B, M2 и M3) и носителя (например, S1) составляет по меньшей мере около 80 мас.%, или по меньшей мере около 85 мас.%, или по меньшей мере около 90 мас.%, или по меньшей мере около 95 мас.%, или по меньшей мере около 97,5 мас.%, или по меньшей мере около 99 мас.% композиции (т.е. в пересчете на прокаленный оксид).

В некоторых подходящих осуществлениях композиций, описанных далее, S1 включает структуру сети ковалентных связей, в которой структура одного или нескольких из оксида галлия, оксида церия и промоторов (например, M1, M1-B, M2 и M3) рассредоточена. Например, в некоторых осуществлениях композиций, описанных далее, S1 включает продукт реакции гидролиза-поликонденсации одного или нескольких окси-соединений металлов, например, проводимой в присутствии источника галлия, источника церия и одного или более источников промоторов. В некоторых таких осуществлениях окси-соединения металлов включают алкоксиды металлов (например, изопропоксид алюминия, тетраэтилортосиликат, н-бутоксид титана и н-пропоксид циркония), окси-нитраты металлов (например, нитрат циркония) или гидроксиды металлов (например, гидроксид алюминия).

Другим аспектом раскрытия является способ получения каталитической композиции дегидрирования, описанный далее. Способ включает приготовление источника галлия, источника церия, источника M1, источника M2 и источника S1, формирование твердого вещества из раствора (например, посредством реакции гидролиза-поликонденсации) и прокаливание сформированного таким образом твердого вещества. Количества и характеристики различных компонентов (например, промоторов M1, M1-B, M2, M3 и носителя S1) могут быть такими же, как описано выше для каталитических композиций раскрытия.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источником галлия является соль галлия. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источником галлия является нитрат галлия или ацетилацетонат галлия.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источником церия является соль церия. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источником церия является нитрат церия.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источник M1 представляет собой соль.

Например, в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источником М1 является нитрат тетраамминплатины(II), гексахлороплатинат, хлорид иридия(IV) или нитрат лантана(III).

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источником М2 является соль. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источником М2 является нитрат калия.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, водный раствор дополнительно содержит источник М1-В. В некоторых таких осуществлениях источник М1-В представляет собой соль. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источником М1-В является хлорид олова(IV) или нитрат палладия.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, водный раствор дополнительно включает источник М3. В некоторых таких осуществлениях источник М3 представляет собой соль. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источником М3 является нитрат магния, нитрат кальция, нитрат стронция, нитрат бария, нитрат марганца(II) или нитрат железа(III).

Как описано выше, в одном аспекте способов раскрытия способ включает приготовление водного раствора, включающего источник S1. В определенных осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает одно или несколько соединений металлов, выбранных из оксидов металлов и солей металлов. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает один или несколько оксидов металлов, выбранных из диоксида кремния, оксида алюминия или оксид лантана. В другом примере в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает одну или несколько солей металлов, выбранных из карбоната циркония, нитрата алюминия, силиката натрия или нитрата лантана.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает одно или несколько окси-соединений металлов, выбранных из алкоксидов металлов, гидроксидов металлов и оксинитратов металлов. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает один или несколько соединений из алкоксида алюминия (например, изопропоксида алюминия), алкоксида кремния (например, тетраэтилортосиликата), алкоксида титана (например, н-бутоксид титана) и алкоксида циркония (например, н-пропоксид циркония). В другом примере в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает гидроксид алюминия (например, байерит или бемит). В другом примере в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, источник S1 включает окси-нитрат циркония.

Как описано выше, в одном аспекте способов по изобретению способ включает формирование твердого вещества из раствора, например, по реакции гидролиза-поликонденсации. Это может быть выполнено, например, с использованием обычных процессов, включая золь-гель процессы, известные специалистам в данной области техники. Твердое вещество может быть, например, в форме гомогенного раствора или в форме частиц (например, в виде суспензии). В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, формирование твердого вещества включает проведение гидролиза-поликонденсации, по меньшей мере, с частью источника S1, чтобы получить структуру сети ковалентных связей. Например, в некоторых осуществлениях способов, которые описаны в заявке далее, формирование твердого вещества включает проведение гидролиза-поликонденсации, по меньшей мере, с частью окси-соединения металла источника S1, например алкоксида алюминия, алкоксида кремния, алкоксида титана, алкоксида циркония, гидроксида алюминия, гидроксида циркония, нитрата циркония и т.д. В некоторых осуществлениях способов, которые описаны в заявке далее, формирование твердого вещества катализируется кислотой. В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, формирование твердого вещества обеспечивает структуру сети ковалентных связей, в которой распределены один или несколько из источника галлия, источника церия, источника М1, источника М1-В, источника М2 и источника М3.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, способ включает нагревание водного раствора. Например, в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, водный раствор нагревают до температуры в диапазоне около 60-100°C, или около 70-95°C, или около 80-90°C для формирования твердого вещества.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, способ включает выдерживание водного раствора после добавления кислоты. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, водный раствор выдерживается в течение около 1-3 ч, или около 1,5-5 ч, или около 2-7 ч до образования геля/суспензии.

Как описано выше, способ включает прокаливанию твердого вещества (например, после удаления растворителя из твердого вещества, например, фильтрацией и сушкой). Как будет понятно специалисту в данной области, в ходе прокаливания может проходить дальнейшая реакция конденсации. В определенных осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество прокаливают при температуре в диапазоне около 300-900°C. Например, в определенных осуществлениях твердое вещество прокаливают при температуре в диапазоне около 350-900°C, или около 400-900°C, или около 450-900°C, или около 500-900°C, или около 550-900°C, или около 300-850°C, или около 300-800°C, или около 300-750°C или около 300-700°C, или около 300-650°C, или около 350-850°C, или около 400-800°C, или около 450-750°C.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество прокаливают в течение периода времени от около 5 мин до около 12 ч. Например, в определенных осуществлениях способов,

описанных далее, твердое вещество прокаливают в течение периода времени в диапазоне от около 10 мин до около 12 ч, или от около 15 мин до около 12 ч, или от около 20 мин до около 12 ч, или от около 30 мин до около 12 ч, или от около 45 мин до около 12 ч, или около 1-12 ч или около 1,5-12 ч, или около 2-12 ч, или от около 5 мин до около 11 ч, или от около 5 мин до около 10 ч, или от около 5 мин до около 9 ч, или от около 5 мин до около 8 ч, или от около 5 мин до около 7,5 ч, или около 5 мин до около 7 ч, или от около 5 мин до около 6,5 ч, или от около 5 мин до около 6 ч, или от около 5 мин до около 5,5 ч, или от около 5 мин до около 5 ч, или от около 30 мин до около 11 ч, или около 1-10 ч или около 1,5-9 ч или около 2-8 ч.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество сушат перед прокаливанием. В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество сушат при температуре в диапазоне около 80-240°C. Например, в некоторых осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество сушат при температуре в диапазоне около 80-220°C, или около 80-200°C, или около 80-180°C, или около 100-240°C, или около 120-240°C, или около 140-240°C, или около 100-220°C, или около 120-200°C, или около 140-180°C.

В некоторых осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество сушат в течение периода времени около 4-36 ч. Например, в определенных осуществлениях способов, описанных далее, твердое вещество сушат в течение периода времени около 4-30 ч, или около 4-24 ч, или около 4-22 ч, или около 4-20 ч, или около 6-36 ч, или около 8-36 ч, или около 10-36 ч, или около 12-36 ч, или около 6-30 ч, или около 8-24 ч, или около 10-22 ч, или около 12-20 ч.

Другим аспектом раскрытия является каталитическая композиция, полученная способом, описанным в заявке.

Авторы настоящего изобретения определили, что использование каталитических композиций, описанных в заявке, может преимущественно катализировать реакцию дегидрирования углеводородов с эффективностью, сравнимой или лучшей, чем у традиционных, коммерчески доступных каталитических материалов.

Композиции, описанные в заявке, особенно полезны в реакциях дегидрирования углеводородов. Соответственно другим аспектом раскрытия является способ дегидрирования алканов, который включает контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией, как описана в заявке, в условиях, достаточных для того, чтобы вызвать дегидрирование углеводорода.

В некоторых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, углеводородное сырье включает один или несколько C_3 - C_5 -алканов. Например, в определенных осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, углеводородное сырье включает в основном пропан.

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

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

В некоторых осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, сырье контактирует с приготовленной каталитической композицией с часовой объемной скоростью жидкости (LHSV) в диапазоне около 0,5-4 $ч^{-1}$. Например, в определенных осуществлениях способов дегидрирования, описанных далее, сырье контактирует с приготовленной каталитической композицией с часовой объемной скоростью жидкости около 0,75-4 $ч^{-1}$, или около 1-4 $ч^{-1}$, или около 1,25-4 $ч^{-1}$, или около 1,5-4 $ч^{-1}$, или около 0,5-3,75 $ч^{-1}$, или около 0,5-3,5 $ч^{-1}$, или около 0,5-3,25 $ч^{-1}$, или около 0,5-3 $ч^{-1}$, или около 0,5-2,75 $ч^{-1}$, или около 0,5-2,5 $ч^{-1}$, или около 0,75-3,5 $ч^{-1}$, или около 1-3 $ч^{-1}$, или около 1,25-2,75 $ч^{-1}$, или около 1,5-2,5 $ч^{-1}$.

В определенных осуществлениях способов дегидрирования, как описано далее, способ осуществляют при температуре в диапазоне около 400-750°C. Например, в определенных осуществлениях способов дегидрирования, как описано далее, способ осуществляют при температуре в диапазоне около 400-700°C, или около 400-650°C, или около 400-600°C, или около 400-550°C, или около 450-750°C, или около 500-750°C, или около 550-750°C, или около 600-750°C, или около 450-700°C, или около 500-650°C.

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

Примеры

Следующие примеры иллюстрируют конкретные осуществления изобретения и их различные при-

менения. Они представлены только для пояснительных целей и не должны рассматриваться как ограничивающие изобретение.

Пример 1. Приготовление катализатора.

Катализатор А1 готовят золь-гель синтезом: 1,35 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,082 г KNO_3 , 0,38 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,044 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 424,1 г деионизованной (ДИ) воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до 90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 48,2 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,5 г HNO_3 и 1,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А2 готовят золь-гель синтезом: 1,32 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,09 г KNO_3 , 0,38 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,02 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 424,3 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до 90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 48,1 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,5 г HNO_3 и 1,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А3 готовят золь-гель синтезом: 5,4 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,32 г KNO_3 , 1,53 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,084 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в закрытом контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до 90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 192 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А4 готовят золь-гель синтезом: 10,74 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,32 г KNO_3 , 1,56 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,083 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,085 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до 90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 192 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А5 готовят золь-гель синтезом: 5,40 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,34 г KNO_3 , 1,53 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,083 г IrCl_3 и 0,088 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в закрытом контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до 90°C в течение 15 мин, чтобы получить гомогенный раствор, к которому медленно добавляют 192 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А6 готовят золь-гель синтезом: 10,73 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,32 г KNO_3 , 1,50 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,086 г IrCl_3 и 0,086 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить гомогенный раствор, к которому медленно добавляют 192 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А7 готовят золь-гель синтезом: 10,76 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,32 г KNO_3 , 1,52 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,081 г IrCl_3 и 0,087 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в закрытом контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить гомогенный раствор, к которому медленно добавляют 144,4 г изопропоксида алюминия и 48,0 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А8 готовят золь-гель синтезом: 21,5 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,33 г KNO_3 , 1,53 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,081 г IrCl_3 и 0,088 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной тем-

120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A16 готовят золь-гель синтезом: 8,3 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,33 г KNO_3 , 1,55 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,082 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,83 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696,0 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,6 г изопропоксида алюминия и 48,7 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,9 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A17 готовят золь-гель синтезом: 5,36 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,085 г KNO_3 , 0,39 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,023 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,021 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,53 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 423,9 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 35,9 г изопропоксида алюминия и 12,0 г нитрата циркониила. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,5 г HNO_3 и 1,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A18 готовят золь-гель синтезом: 8,5 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,52 г KNO_3 , 1,72 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,82 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,89 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,5 г изопропоксида алюминия и 48,7 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,9 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A19 готовят золь-гель синтезом: 8,4 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,50 г KNO_3 , 1,59 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,83 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,71 г $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696,7 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,5 г изопропоксида алюминия и 50,8 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,98 г HNO_3 и 5,57 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A20 готовят золь-гель синтезом: 8,29 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,46 г KNO_3 , 1,53 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,81 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 5,98 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивают с 1696,7 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,5 г изопропоксида алюминия и 52,8 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение не менее 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,95 г HNO_3 и 5,42 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A21 готовят золь-гель синтезом: 21,76 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,45 г KNO_3 , 1,52 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,82 г IrCl_3 , 0,1 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 1,82 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696,7 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин до около достижения гомогенного раствора с последующим медленным добавлением 182,9 г изопропоксида алюминия и 9,62 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,38 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A22 был получен золь-гель синтезом: 2,09 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,087 г KNO_3 , 3,18 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,051 г IrCl_3 , 2,33 г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и 1,56 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 428,3 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить гомогенный раствор, к которому медленно добавляют 38,8 г изопропоксида алюминия и 9,62 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,42 г HNO_3 и 1,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно

нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A23 готовят золь-гель синтезом: 2,07 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,12 г KNO_3 , 0,39 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,027 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,51 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 424,4 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 48,1 г изопропоксида алюминия и 2,60 г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,58 г HNO_3 и 1,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A24 готовят золь-гель синтезом: 8,34 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,33 г KNO_3 , 1,57 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,082 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 3,64 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696,1 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,5 г изопропоксида алюминия и 48,65 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,96 г HNO_3 и 5,50 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A25 готовят золь-гель синтезом: 2,07 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,12 г KNO_3 , 0,39 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,024 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,50 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 424,1 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 48,0 г изопропоксида алюминия и 5,8 г н-бутоксид титана. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,64 г HNO_3 и 1,5,0 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A26 готовят золь-гель синтезом: 4,14 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,12 г KNO_3 , 0,48 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,023 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,50 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 424,1 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 48,0 г изопропоксида алюминия и 2,6 г нитрата циркониила. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,6 г HNO_3 и 1,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A27 готовят золь-гель синтезом: 8,25 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,47 г KNO_3 , 1,58 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,081 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 3,95 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 1697 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,6 г изопропоксида алюминия и 53,6 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,97 г HNO_3 и 5,43 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A28 готовят золь-гель синтезом: 8,28 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,33 г KNO_3 , 1,54 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,083 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,84 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1697 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,7 г изопропоксида алюминия и 17,94 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,94 г HNO_3 и 5,44 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~6 ч для получения концентрированной суспензии/геля. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A29 готовят золь-гель синтезом: 8,25 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,33 г KNO_3 , 1,56 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,083 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,83 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 125,3 г изопропоксида алюминия и 69,4 г тетра-

ной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,6 г изопророксида алюминия и 49,6 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение не менее 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,98 г HNO_3 и 5,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$ при интенсивном перемешивании в течение ~ 6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A37 готовят золь-гель синтезом: 8,27 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,46 г KNO_3 , 1,56 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,023 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 4,03 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин, чтобы получить молокоподобный коллоидный раствор, к которому медленно добавляют 144,6 г изопророксида алюминия и 53,7 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,97 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$ при интенсивном перемешивании в течение ~ 6 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A38 готовят с помощью золь-гель синтеза: 8,49 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,46 г KNO_3 , 1,57 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,042 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,79 г $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1697 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин с образованием молокоподобного коллоидного раствора, к которому медленно добавляют 144,6 г изопророксида алюминия и 50,7 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение 45 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$, энергично перемешивая в течение ~ 5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Готовый образец сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A39 готовят золь-гель синтезом: 8,29 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,48 г KNO_3 , 2,1 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,044 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 4,36 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин с образованием молокоподобного коллоидного раствора, к которому медленно добавляют 144,6 г изопророксида алюминия, 53,6 г тетраэтилортосиликата и 1,0 г нитрата цирконии. Смесь перемешивают при 90°C в течение 60 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$, энергично перемешивая в течение ~ 5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Готовый образец сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A40 готовят с помощью золь-гель синтеза: 8,3 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,46 г KNO_3 , 1,6 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,044 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 4,1 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин с образованием молокоподобного коллоидного раствора, к которому медленно добавляют 144,6 г изопророксида алюминия, 53,8 г тетраэтилортосиликата и 0,7 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Смесь перемешивают при 90°C в течение 50 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,1 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$, энергично перемешивая в течение ~ 5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Готовый образец сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A41 готовят золь-гель синтезом: 8,3 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,48 г KNO_3 , 1,6 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,043 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 1,22 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин для формирования молокоподобного коллоидного раствора, к которому медленно добавляют 144,7 г изопророксида алюминия и 50,6 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение 50 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,1 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$, энергично перемешивая в течение ~ 5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Готовый образец сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор A42 готовят золь-гель синтезом: 8,3 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,32 г KNO_3 , 1,6 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,040 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 0,044 г $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3,6 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до $\sim 90^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин для формирования молокоподобного коллоидного раствора, к которому медленно добавляют 106,3 г изопророксида алюминия и 86,9 г тетраэтилортосиликата. Смесь перемешивают при 90°C в течение 70 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 17,9 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при $86-90^{\circ}\text{C}$, энергично перемешивая в течение ~ 5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Готовый образец сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

600°C на воздухе в течение 4 ч.

Катализатор А50 готовят золь-гель синтезом: 8,75 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,49 г KNO_3 , 6,6 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,027 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и 4,3 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивают вместе с 1696 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до ~90°C в течение 15 мин для формирования молокоподобного коллоидного раствора, к которому медленно добавляют 144,6 изопропоксида алюминия и 53,6 г тетраэтилорто-силиката и 1,4 г н-пропоксида циркония. Смесь перемешивают при 90°C в течение ~60 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 18,0 г HNO_3 и 5,5 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C, энергично перемешивая в течение ~5,5 ч, чтобы получить концентрированную суспензию/гель. Готовый образец сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Сравнительные галлиевые катализаторы С1 и С2, нанесенные на оксид алюминия, в которых отсутствует церий и/или промоторы, готовят в соответствии с обычными способами.

Сравнительный катализатор С3 готовят золь-гель синтезом: 1,34 г $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0,08 г KNO_3 и 0,38 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивают вместе с 424 г ДИ воды в контейнере при комнатной температуре, затем нагревают до 90°C в течение 15 мин, чтобы получить гомогенный раствор, к которому медленно добавляют 48,1 г изопропоксида алюминия. Смесь перемешивают при 90°C в течение по меньшей мере 30 мин, затем к смеси добавляют водный раствор, содержащий 4,5 г HNO_3 и 1,4 г ДИ воды. Конечную смесь дополнительно нагревают при 86-90°C при интенсивном перемешивании в течение ~3 ч. Композицию сушат на воздухе при 120°C в течение 16 ч и прокаливают при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Таблица 1

Каталитические композиции

Кат	Ga (мас.%)	Ce (мас.%)	M1		M1-B		M2	
			материал	мас.%	материал	мас.%	материал	мас.%
C1	3						K	0,25
C2	3		Pt	0,1			K	0,25
C3	3	1					K	0,25
A1	3	1	La	0,1			K	0,25
A2	3	1	Pt	0,1			K	0,25
A3	3	1	Pt	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A4	6	1	Pt	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A5	3	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A6	6	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A7	6	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A8	12	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A9	4,5	1	Ir	0,2			K	0,25
A10	6	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,35
A11	6	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A12	4,5	1	Ir	0,2			K	0,25
A13	4,5	1	Ir	0,2			K	0,25
A14	4,5	1	Ir	0,2			K	0,25
A15	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A16	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A17	12	1	Pt	0,1	Sn	0,05	K	0,25
A18	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A19	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A20	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A21	12	1	Ir	0,1	Sn	0,05	K	0,35
A22	4,5	9,4	Ir	0,1			K	0,25
A23	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A24	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A25	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A26	9	1	Pt	0,1			K	0,35
A27	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A28	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A29	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A30	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A31	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A32	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A33	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A34	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25

A35	4,5	1	Pt	0,1			K	0,25
A36	4,5	1	Pt	0,1			K	0,35
A37	4,5	1	Pt	0,025			K	0,35
A38	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
A39	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
A40	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
			La	0,1				
A41	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
A42	4,5	1	Pt	0,05		0,05	K	0,25
A43	7	1	Pt	0,05			K	0,35
A44	7	1	Pt	0,05			K	0,35
A45	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
			La	0,1				
A46	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
			La	0,1				
A47	4,5	1	Pt	0,05			K	0,35
			La	0,1				
A48	4,5	1	Pt	0,025			K	0,35
A49	4,5	1	Pt	0,025			K	0,35
A50	4,5	4	Pt	0,025			K	0,35

Таблица 2

Каталитические композиции

Кат	M3		S1			
	материал	мас. %	Al ₂ O ₃ (мас. %)	SiO ₂ (мас. %)	ZrO ₂ (мас. %)	TiO ₂ (мас. %)
C1						
C2						
C3			95,60			
A1			95,6			
A2			95,65			
A3			95,65			
A4			92,6			
A5			95,6			
A6			92,6			
A7			69,45	23,15		
A8			86,6			
A9	Mg	1	93,05			
A10			92,5			
A11	Mg	1	91,6			
A12	Mg	1	93,05			
A13	Mg	1,5	92,55			
A14	Ca	2	91,05			
A15	Mg	0,25	93,90			
A16	Mg	0,3	70,39	23,46		
A17	Mg	1	64,2		21,4	
A18	Mg	0,3	70,31	23,44		
A19	Mn	0,3	70,31	23,44		
A20	Ca	3	68,29	22,76		
A21	Mg	0,3	81,89	4,31		
A22	Mg	1	84,75		9,4	
A23	Mg	1	83,75		9,3	

A24	Mg	0,6	70,16	23,39		
A25	Mg	1	83,75			9,31
A26	Mg	1	79,7		8,86	
A27	Ca	2	69,04	23,01		
A28	Mg	0,3	79,77	14,08		
A29	Mg	0,3	61	32,85		
A30	Mg	0,3	84,47		9,39	
A31	Mg	0,3	51,62	42,23		
A32	Mg	0,3	75,08		18,77	
A33	Mg	0,3	65,7		28,16	
A34	Mg	0,3	84,47			9,39
A35	Mg	0,3	75,08			18,77
A36	Mg	0,3	70,36	23,46		
A37	Ca	2	69,08	23,03		
A38	Mn	0,3	70,35	23,45		
A39	Ca	2	68,33	22,78	0,9	
A40	Ca	2	67,1	22,6		
A41	Fe	0,5	70,2	23,4		
A42	Mg	0,6	51,45	42,1		
A43	Ca	2	57,66	31,05	0,9	
A44	Mn	0,3	58,75	31,64	0,9	
A45	Ba	2	64,5	27,4		
A46	Ca	2	56,2	35,5		
A47	Sr	2	23,4	27,4		
A48	Ca	2	69,1	23		
A49	Ca	2	69,1	23		
A50	Ca	2	66,1	22,0	1,0	

Пример 2. Дегидрирование пропана.

Каталитические композиции, приготовленные в соответствии с примером 1, испытывают в реакторе с неподвижным слоем. Исходный материал, содержащий 100 мол.% пропана, пропускают через слой катализатора объемом 15 мл при общем давлении 0,5 бар при часовой объемной скорости жидкости 2,0 ч⁻¹ (LHSV) и температуре в диапазоне 540-600°C. Концентрацию продукта на выходе из реактора контролируют с помощью поточного газового хроматографа (ГХ). Результаты представлены в табл. 3 ниже.

Таблица 3

Дегидрирование пропана

A5	540	27,0	85,2
A6	540	31,1	81,0
A7	540	30,8	80,2
A8	540	32,1	74,2
A9	540	28,3	89,2
A10	540	31,9	82,6
A11	540	31,4	85,5
A12	540	31,6	86,5
A13	540	28,6	89,2
A14	540	29,1	87,4
A15	540	30,1	85,6
A16	540	33,7	82,4
A17	540	33,1	86,3
A18	540	30,7	88,8
A19	540	33,7	88,5
A20	540	26,9	91,5
A21	540	29,1	83,0
A22	540	27,3	85,8
A23	540	25,3	88,9
A24	540	33,1	86,3
A25	540	27,2	89,0
A26	540	28,0	89,5
A27	540	34,9	90,2
A28	540	32,4	87,8
A29	540	34,9	87,1

A30	540	26,8	89,3
A31	540	36,2	86,4
A32	540	25,7	86,9
A33	540	28,2	86,4
A34	540	24,7	84,7
A35	540	26,2	80,7
A36	540	36,0	91,1
A37	540	33,8	91,1
A38	540	34,2	88,3
A39	540	34,8	89,3
A40	540	34,7	87,6
A41	540	35,8	83,1
A42	540	33,9	87,9
A43	540	35,4	88,8
A44	540	34,3	83,8
A45	540	35,3	89,1
A46	540	34,8	90,1
A47	540	34,1	89,0
A48	540	18,8	84,9
A49	540	23,7	85,2
A50	540	34,7	91,7

Результаты, представленные в табл. 3, демонстрируют, что Ga-катализаторы с промоторами PtCe и IrCe обеспечивают эффективность дегидрирования углеводородов выше, чем обычные катализаторы.

Пример 3. Сравнение промоторов.

Катализаторы C3 и A1-A2, катализаторы, полученные способом, аналогичным способу примера 1 (катализатор A51 и сравнительные катализаторы C4-C12, представленные в табл. 4 ниже), и коммерчески доступный катализатор CrOx/Al₂O₃ (Комм.) испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным способу примера 2.

Таблица 4

Каталитические композиции

Кат	Ga (мас.%)	Ce (мас.%)	материал	мас.%	материал	мас.%	Al ₂ O ₃ (мас.%)
A51	3	1	Ir	0,1	K	0,25	95,65
C4	3	1	Ru	0,1	K	0,25	95,65
C5	3	1	Pd	0,1	K	0,25	95,65
C6	3	1	Co	0,1	K	0,25	95,65
C7	3	1	Fe	0,1	K	0,25	95,65
C8	3	1	Ni	0,1	K	0,25	95,65
C9	3	1	In	0,1	K	0,25	95,65
C10	3	1	Cu	0,1	K	0,25	95,65
C11	3	1	Zn	0,1	K	0,25	95,65
C12	3	1	Sn	0,1	K	0,25	95,65

Результаты, показанные на фиг. 1, демонстрируют, что Ga- и Ce-содержащие катализаторы с промотором обеспечивают эффективность дегидрирования углеводородов, сравнимую или превосходящую эффективность обычных катализаторов.

Пример 4. Сравнение активности/селективности в 3 циклах.

Катализаторы A3-A7, катализатор, полученные способом, подобным способу примера 1, и коммерчески доступный катализатор CrOx/Al₂O₃ (Комм.) испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным способу примера 2, в течение трех последовательных циклов. Результаты активности и селективности для каждого цикла представлены на фиг. 2.

Результаты, показанные на фиг. 2, демонстрируют отрицательную корреляцию между степенью превращения и селективностью. При степени превращения пропана 45% катализатор A5 показывает лучшую селективность среди испытанных композиций, которая приблизительно на 6% ниже, чем коммерчески доступного катализатора CrOx/Al₂O₃.

Выходы побочных продуктов C₁-C₂ и кокса в третьем цикле представлены на фиг. 3. Каталитические композиции показывают количество полученного кокса по меньшей мере в два раза выше, чем с коммерческим катализатором. Не намереваясь ограничиваться какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что степень образования кокса обусловлена более высокой поверхностной кислотностью, что также объясняет разницу в селективности, отмеченную выше. Катализатор A7 дает самый высокий выход побочного продукта C₁-C₂. Авторы настоящего изобретения, не намереваясь ограничиваться какой-либо теорией, полагают, что увеличение выхода побочного продукта по сравнению с катализатором A6 может быть частично связано с включением диоксида кремния.

Пример 5. Испытание работоспособности.

Для оценки эффектов включения диоксида кремния в каталитические композиции катализаторы A15, A28, A29, A31 и A36 испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным спосо-

бу примера 2. Результаты по активности и селективности приведены ниже на фиг. 4.

Результаты, представленные на фиг. 4, показывают, что активность в превращении пропана возрастает с увеличением количества диоксида кремния, включенного в катализаторы. Активность в превращении катализатора А31 составляет 48,2%, очень близкую к расчетному термодинамическому равновесию превращения (48,9%). Избирательность изменяется незначительно.

Пример 6. Испытание работоспособности.

Для оценки эффектов включения диоксида циркония в каталитические композиции катализаторы А15, А30, А32 и А33 испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным способу примера 2. Результаты по активности и селективности представлены на фиг. 5.

Результаты показывают, что активность в превращении пропана и селективность изменяются незначительно при увеличении количества диоксида циркония, включенного в катализаторы.

Пример 7. Испытание работоспособности.

Для оценки эффектов включения диоксида титана в каталитические композиции катализаторы А15, А34 и А35 испытывают в реакторе с неподвижным слоем способом, аналогичным способу примера 2. Результаты по активности и селективности представлены на фиг. 6.

Результаты показывают, что активность по превращению пропана изменяется незначительно при увеличении количества диоксида титана, включенного в катализаторы. Селективность постепенно снижается по мере увеличения количества включенного диоксида титана.

Пример 8. Испытание работоспособности.

Для оценки эффектов включения магния или кальция в каталитические композиции катализаторы А24, А19, А27 и А29 и коммерчески доступный катализатор $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Комм.) испытывают в реакторе с неподвижным слоем аналогично примеру 2. Результаты по активности и селективности представлены в табл. 5 ниже.

Таблица 5

Дегидрирование пропана					
Условия	Комм. (мас.%)	А24 (мас.%)	А19 (мас.%)	А27 (мас.%)	А29 (мас.%)
1000°F					
С1 - С2	1,42	0,51	0,61	0,48	0,77
Степень превращения пропана	32,74	32,88	33,66	34,94	34,93
Селективность по пропилену	87,15	89,05	88,55	90,16	87,11
Выход пропилена	28,54	29,23	29,80	31,47	30,43
Выход кокса	0,60	0,93	1,07	0,85	1,15
1050°F					
С1- С2	3,06	1,29	1,63	1,46	2,17
Степень превращения пропана	45,78	43,51	43,58	46,58	46,33
Селективность по пропилену	83,66	86,02	83,26	86,89	81,91
Выход пропилена	38,33	37,48	36,28	40,47	37,97
Выход кокса	1,23	1,45	1,60	1,42	2,22
1100°F					
С1 to С2	6,39	3,70	4,72	3,88	5,37
Степень превращения пропана	58,41	55,12	56,44	57,86	57,48
Селективность по пропилену	76,67	78,61	79,05	80,13	73,34
Выход пропилена	44,75	43,27	44,61	46,39	42,13
Выход кокса	3,20	3,27	3,60	2,97	4,56

Результаты показывают, что характеристики испытанных катализаторов являются приемлемыми.

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

Осуществление 1. Прокаленная каталитическая композиция дегидрирования, включающая

оксид галлия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-30 мас.%, Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец;

оксид церия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-15 мас.%, CeO_2 в пересчете на прокаленный образец;

промотор М1, выбранный из платины, иридия, лантана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,005-4 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец;

промотор М2, выбранный из элементов 1 группы, присутствующих в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-3 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец; и носитель S1, выбранный из

оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 60-99 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 2. Каталитическая композиция осуществления 1, в которой оксид галлия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 1-20 мас.% Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 3. Каталитическая композиция осуществления 1, в которой оксид галлия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 2-15 мас.%, Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 4. Каталитическая композиция по 1-3, в которой оксид церия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 2-15 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 5. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-3, в которой оксид церия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-5 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 6. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-5, где M1 представляет собой Pt, или Ir, или La, или комбинацию двух или более из них.

Осуществление 7. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-5, в которой M1 представляет собой смесь Pt и La с массовым соотношением Pt к La около 5:1-1:5, например около 2:1-1:2.

Осуществление 8. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-5, в которой M1 представляет собой смесь Ir и La с массовым соотношением Ir к La около 5:1-1:5, например около 2:1-1:2.

Осуществление 9. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-8, в которой M1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,01-2 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 10. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-8, в которой M1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,02-1 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 11. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-10, в которой M2 выбран из Li, Na, K и Cs.

Осуществление 12. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-10, в которой M2 является K.

Осуществление 13. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-12, в которой M2 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-2 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 14. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-12, в которой M2 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-1 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 15. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-14, дополнительно включающая промотор M1-B, выбранный из Sn и Pd, присутствующий в композиции в количестве до около 0,5 мас.%, например в диапазоне около 0,005-0,5 мас.%, SnO_2 или PdO соответственно, в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 16. Каталитическая композиция по осуществлению 15, в которой M1-B представляет собой Sn.

Осуществление 17. Каталитическая композиция по осуществлениям 15, 16, в которой M1-B присутствует в композиции в количестве до около 0,2 мас.%, например в диапазоне около 0,01-0,2 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 18. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-17, дополнительно включающая промотор M3, выбранный из элементов 2 группы и 7-10 групп, присутствующих в композиции в количестве до около 10 мас.%, например в диапазоне около 0,05-10 мас.%, оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 19. Каталитическая композиция по осуществлению 18, в которой M3 выбран из Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co и Ni.

Осуществление 20. Каталитическая композиция по осуществлению 18, в которой M3 выбран из Mg, Ca, Sr, Ba, Mn и Fe.

Осуществление 21. Каталитическая композиция по осуществлениям 18-20, в которой M3 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-7 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 22. Каталитическая композиция по осуществлениям 18-20, в которой M3 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-5 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 23. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-22, в которой оксид галлия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 1-20 мас.% или около 2-15 мас.% Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец;

оксид церия присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 0,1-10 мас.% или около 0,1-3 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец;

M1 представляет собой Pt, Ir, La или их смесь, присутствующие в композиции в количестве в диа-

пазоне около 0,01-2 мас.% или около 0,02-1 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец; и

M2 представляет собой K, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне около 0,05-2 мас.% или около 0,1-1 мас.% K_2O в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 24. Каталитическая композиция по осуществлению 23, дополнительно включающая M1-B, где M1-B представляет собой Sn или Pd, присутствующие в количестве в диапазоне около 0,005-0,5 мас.% или около 0,01-0,2 мас.% SnO_2 или PdO соответственно в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 25. Каталитическая композиция по осуществлению 23, 24, дополнительно включающая M3, в которой M3 выбран из Mg, Ca, Sr, Ba, Mn и Fe, присутствующих в количестве в диапазоне около 0,05-7 мас.% или около 0,1-5 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

Осуществление 26. Каталитическая композиция по осуществлению 1-25, в которой S1 представляет собой оксид алюминия.

Осуществление 27. Каталитическая композиция по осуществлению 1-25, в которой S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида кремния с массовым соотношением в диапазоне около 0,5:1-25:1.

Осуществление 28. Каталитическая композиция по осуществлению 1-25, где в которой S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида циркония с массовым соотношением оксида алюминия к диоксиду циркония в диапазоне около 1:1-25:1.

Осуществление 29. Каталитическая композиция по осуществлению 1-25, в которой S1 представляет собой смесь оксида алюминия и диоксида титана с массовым соотношением оксида алюминия к диоксиду титана в диапазоне около 1,5:1-25:1.

Осуществление 30. Каталитическая композиция по осуществлению 1-25, в которой S1 представляет собой смесь оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида циркония; оксид алюминия и диоксид кремния присутствуют с массовым соотношением в диапазоне около 0,5:1-25:1; и

оксид алюминия и диоксид циркония присутствуют с массовым соотношением в диапазоне около 90:1-40:1.

Осуществление 31. Каталитическая композиция по осуществлению 1-30, в которой S1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне около 70-99 мас.%, или около 80-99 мас.%, или около 90-99 мас.%

Осуществление 32. Каталитическая композиция по осуществлению 1-30, в которой композиция не содержит или включает менее 1 мас.% лантанидов, отличных от лантана и церия.

Осуществление 33. Каталитическая композиция по осуществлению 1-30, в которой общее количество оксида галлия, оксида церия, M1, M1-B, M2, M3 и S1 составляет по меньшей мере около 80 мас.%, по меньшей мере около 85 мас.%, по меньшей мере около 90 мас.%, по меньшей мере около 95 мас.%, по меньшей мере около 97,5 мас.% или по меньшей мере около 99 мас.% каталитической композиции.

Осуществление 34. Каталитическая композиция по осуществлению 1-33, в которой S1 включает структуру сети ковалентных связей.

Осуществление 35. Каталитическая композиция по осуществлению 34, в которой S1 включает продукт гидролиза-поликонденсации одного или нескольких окси-соединений металлов, например алкоксидов металлов, окси-нитратов металлов или гидроксидов металлов.

Осуществление 36. Каталитическая композиция по осуществлению 1-35, включающая не более 1 мас.% хрома, например не более 0,5 мас.% хрома или не более 0,1 мас.% хрома.

Осуществление 37. Способ получения каталитической композиции дегидрирования по осуществлению 1-36, включающий приготовление водного раствора, включающего

источник галлия,

источник церия,

источник M1,

источник M2, и

источник S1;

формирование твердого вещества из раствора; и

прокаливание композиции, сформированной таким образом.

Осуществление 38. Способ по осуществлению 37, в котором источник галлия представляет собой соль галлия, например $Ga(NO_3)_3$ или ацетилацетонат галлия.

Осуществление 39. Способ по осуществлению 37, 38, в котором источником церия является соль церия, например $Ce(NO_3)_3$.

Осуществление 40. Способ по осуществлению 37-39, в котором источник M1 представляет собой соль, например $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, H_2PtCl_6 , $La(NO_3)_3$ или $IrCl_3$.

Осуществление 41. Способ по осуществлению 37-40, в котором источник M2 представляет собой соль, например KNO_3 .

Осуществление 42. Способ по осуществлению 37-41, в котором водный раствор дополнительно включает источник M1-B.

Осуществление 43. Способ по осуществлению 42, в котором источник M1-B представляет собой соль, например SnCl_4 или $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Осуществление 44. Способ по осуществлениям 37-43, в котором водный раствор дополнительно включает источник M3.

Осуществление 45. Способ по осуществлению 44, в котором источником M3 является соль, например $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Осуществление 46. Способ по осуществлениям 37-45, в котором источник S1 включает одно или несколько соединений металлов, выбранных из оксидов металлов, например диоксида кремния, оксида алюминия и оксида лантана, и солей металлов, например карбоната циркония, нитрата алюминия или силиката натрия.

Осуществление 47. Способ по осуществлениям 37-46, в котором источник S1 включает одно или несколько окси-соединений металлов, выбранных из алкоксидов металлов, например изо-пропоксида алюминия, тетраэтилоортосиликата, н-бутоксиды титана или н-пропоксида циркония; гидроксидов металлов, например гидроксида алюминия; и окси-нитратов металлов, например нитрата циркония.

Осуществление 48. Способ по осуществлению 47, в котором формирование твердого вещества включает полимеризацию, по меньшей мере, части источника S1 для получения структуры сети ковалентных связей.

Осуществление 49. Способ по осуществлению 48, в котором формирование твердого вещества катализируется кислотой.

Осуществление 50. Способ по осуществлению 49, в котором один или более из источника галлия, источника церия, источника M1, источника M1-B, источника M2 и источника M3 распределены по всей структуре сети ковалентных связей.

Осуществление 51. Способ по осуществлениям 37-50, в котором водный раствор нагревают до температуры в диапазоне около 60-100°C, например около 80-90°C.

Осуществление 52. Способ по осуществлениям 37-50, в котором водный раствор выдерживают в течение времени в диапазоне около 1-7 ч, например около 1,5-6 ч.

Осуществление 53. Способ по осуществлениям 37-52, в котором температура прокаливания находится в диапазоне около 300-900°C, например около 450-750°C.

Осуществление 54. Способ по осуществлениям 37-53, дополнительно включающий сушку твердого вещества перед прокаливанием.

Осуществление 55. Способ по осуществлению 54, в котором температура сушки находится в диапазоне около 80-240°C, например около 120-200°C.

Осуществление 56. Каталитическая композиция по осуществлениям 1-36, полученная способом по осуществлениям 37-55.

Осуществление 57. Способ дегидрирования углеводорода, включающий контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией по осуществлениям 1-36 или 56.

Осуществление 58. Способ по осуществлению 57, в котором углеводородное сырье включает один или несколько C_3 - C_5 -алканов.

Осуществление 59. Способ по осуществлению 58, в котором углеводородное сырье включает пропан.

Осуществление 60. Способ по осуществлениям 57-59, в котором углеводородное сырье контактирует с катализатором с объемной скоростью в диапазоне около 0,5-4 ч⁻¹ LHSV.

Осуществление 61. Способ по осуществлениям 57-60, в котором дегидрирование проводят при температуре в диапазоне около 400-750°C.

Осуществление 62. Способ по осуществлениям 57-61, в котором дегидрирование проводят при давлении в диапазоне около 0,1-1 бара.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Прокаленная каталитическая композиция для дегидрирования, включающая оксид галлия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне 0,1-30 мас.% Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец;
 оксид церия, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне 0,1-15 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец;
 промотор M1, выбранный из платины, иридия, лантана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне 0,005-4 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец;
 промотор M2, выбранный из элементов 1 группы, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне 0,05-3 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец;
 промотор M3, выбранный из элементов Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, присутствующий в композиции в диапазоне 0,05-10 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец; и
 носитель S1, выбранный из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида циркония, диоксида титана.

тана или их смеси, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне 60-99 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

2. Каталитическая композиция по п.1, в которой оксид галлия присутствует в композиции в количестве в диапазоне 2-15 мас.% Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец.

3. Каталитическая композиция по п.1 или 2, в которой M1 представляет собой Pt, или Ir, или La, или комбинацию двух или более из них и в которой M1 присутствует в композиции в количестве в диапазоне 0,01-2 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

4. Каталитическая композиция по любому из пп.1-3, в которой M2 выбран из Li, Na, K и Cs и в которой M2 присутствует в композиции в количестве в диапазоне 0,05-2 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

5. Каталитическая композиция по любому из пп.1-4, дополнительно включающая промотор M1-B, выбранный из Sn и Pd, присутствующий в композиции в количестве до 0,5 мас.%, например в диапазоне 0,005-0,5 мас.% SnO_2 или PdO соответственно, в пересчете на прокаленный образец.

6. Каталитическая композиция по п.1, в которой оксид галлия присутствует в композиции в количестве в диапазоне 1-20 мас.% или 2-15 мас.% Ga_2O_3 в пересчете на прокаленный образец;

оксид церия присутствует в композиции в количестве в диапазоне 0,1-10 мас.% или 0,1-3 мас.% CeO_2 в пересчете на прокаленный образец;

M1 представляет собой Pt, Ir, La или их смесь, присутствующие в композиции в количестве в диапазоне 0,01-2 мас.% или 0,02-1 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец; и

M2 представляет собой K, присутствующий в композиции в количестве в диапазоне 0,05-2 мас.% или 0,1-1 мас.% K_2O в пересчете на прокаленный образец.

7. Каталитическая композиция по п.6, дополнительно включающая M1-B, в которой M1-B представляет собой Sn или Pd, присутствующий в количестве в диапазоне 0,005-0,5 мас.% SnO_2 или PdO соответственно в пересчете на прокаленный образец.

8. Каталитическая композиция по п.6 или 7, в которой M3 присутствует в количестве в диапазоне 0,05-7 мас.% оксида в пересчете на прокаленный образец.

9. Каталитическая композиция по любому из пп.1-8, в которой S1 представляет собой оксид алюминия, смесь оксида алюминия и диоксида кремния, смесь оксида алюминия и диоксида циркония, смесь оксида алюминия и диоксида титана и присутствует в композиции в количестве в диапазоне 70-99 мас.%.

10. Каталитическая композиция по любому из пп.1-8, в которой

S1 представляет собой смесь оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида циркония;

оксид алюминия и диоксид кремния присутствуют в массовом соотношении в диапазоне 0,5:1-25:1; и

оксид алюминия и диоксид циркония присутствуют в массовом соотношении в диапазоне 90:1-40:1.

11. Каталитическая композиция по любому из пп.1-10, в которой композиция не включает или включает менее 1 мас.% лантанидов, отличных от лантана и церия, и включает не более 0,5 мас.% хрома.

12. Способ приготовления каталитической композиции для дегидрирования по любому из пп.1-11, включающий

приготовление водного раствора, включающего

источник галлия,

источник церия,

источник M1,

источник M2,

источник M3, и

источник S1;

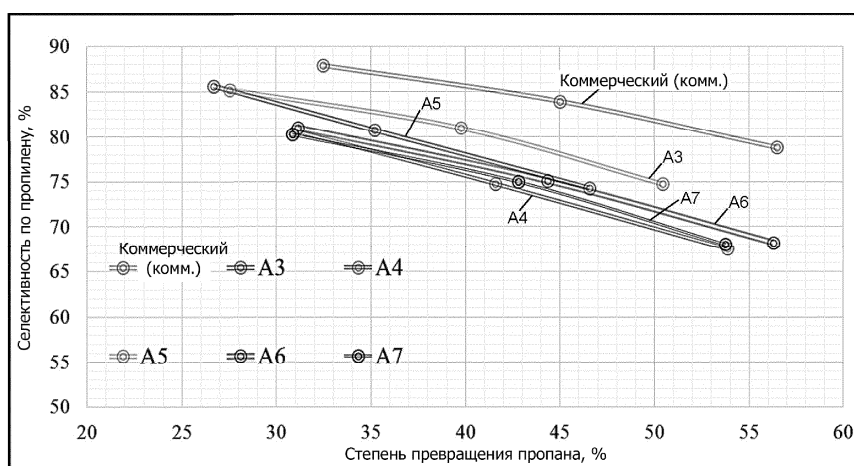
формирование твердой композиции из раствора; и

прокаливание композиции, сформированной таким образом.

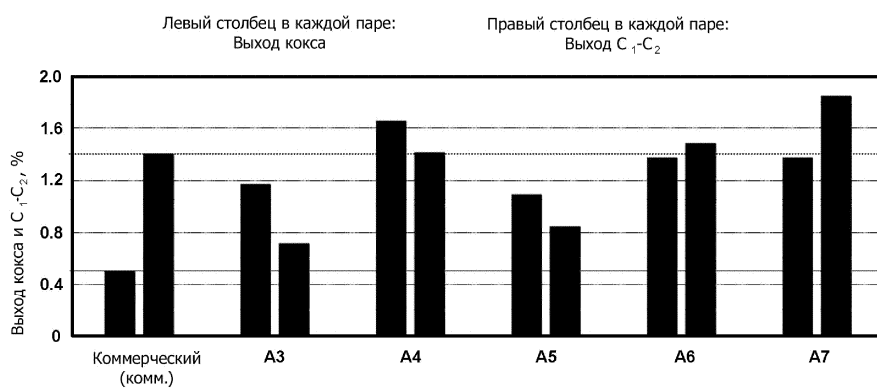
13. Способ дегидрирования углеводорода, включающий контактирование углеводородного сырья с каталитической композицией по любому из пп.1-11.



Фиг. 1

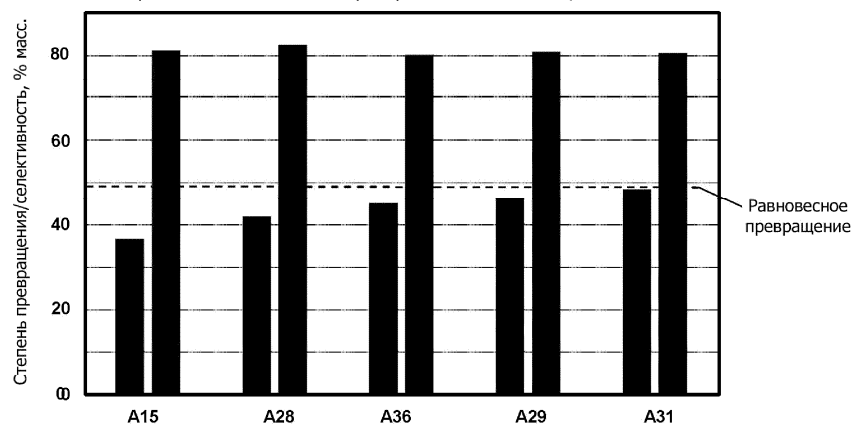


Фиг. 2



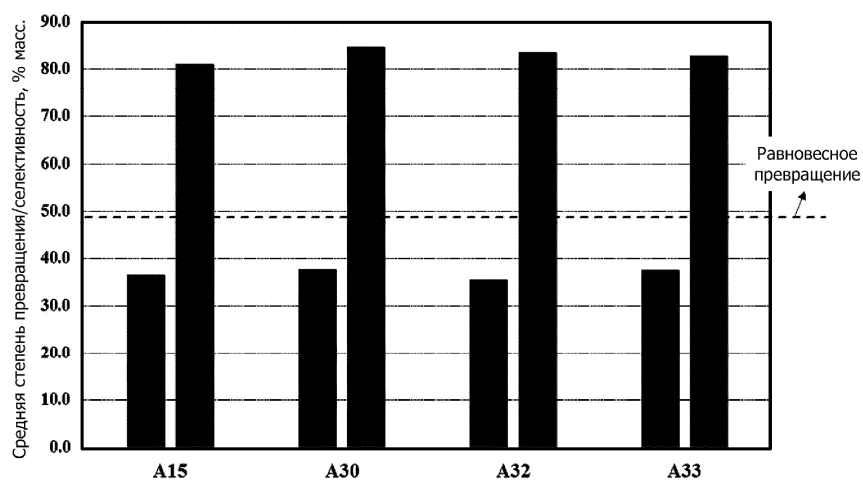
Фиг. 3

Левый столбец в каждой паре: Средняя степень превращения, % масс.
Правый столбец в каждой паре: Средняя селективность, % масс.



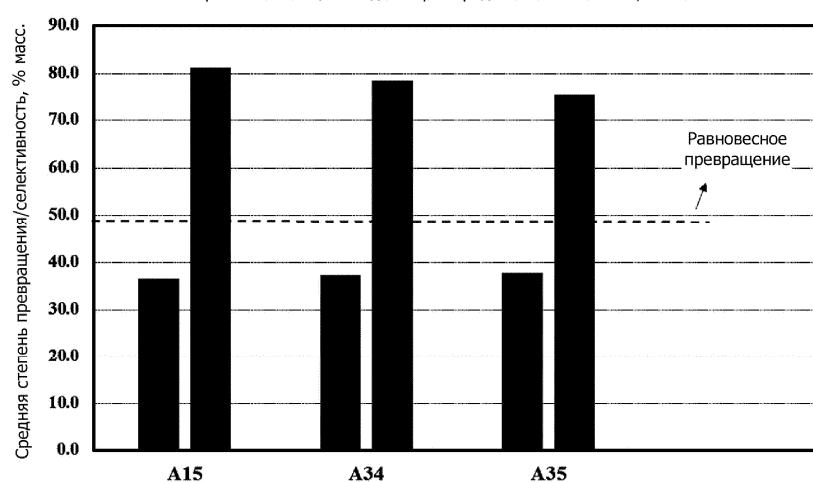
Фиг. 4

Левый столбец в каждой паре: Средняя степень превращения, % масс.
Правый столбец в каждой паре: Средняя селективность, % масс.



Фиг. 5

Левый столбец в каждой паре: Средняя степень превращения, % масс.
Правый столбец в каждой паре: Средняя селективность, % масс.



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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