



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)
B01J 23/84 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007109556/04, 15.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.03.2007

(45) Опубликовано: 27.05.2008 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6551958 B1 (BASF), 22.04.2003. RU 2302293 C1, 06.05.2006. RU 2266785 C1, 27.12.2005. RU 2285560 C1, 20.10.2006. WO 9949968 A, 07.10.1999. US 4144197 A, 13.03.1979. JP 11104494 A, 20.04.1999.

Адрес для переписки:

423570, Республика Татарстан, г. Нижнекамск,
ОАО "Нижнекамскнефтехим", начальнику
патентного отдела Ф.Ф. Сафиной

(72) Автор(ы):

Бусыгин Владимир Михайлович (RU),
Гильманов Хамит Хамисович (RU),
Гильмутдинов Наиль Рахматуллович (RU),
Макаров Геннадий Михайлович (RU),
Мананов Александр Викторович (RU),
Гильмуллин Ринат Раисович (RU),
Ламберов Александр Адольфович (RU),
Дементьева Екатерина Васильевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Нижнекамскнефтехим" (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору для процессов дегидрирования алкилароматических углеводородов. Описан катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов, содержащий оксиды железа (3), щелочноземельных металлов, церия (4), молибдена, титана и/или ванадия, калия, при этом дифракционная картина катализатора содержит рефлексы, принадлежащие к фазам гематита, относящегося к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферрита калия, с относительными интенсивностями (1 \div 40) и 100% соответственно. Соотношение компонентов катализатора может быть следующим, мас. %: оксид калия - 5 \div 30; оксиды щелочноземельных металлов - 1 \div 10;

оксид церия (4) - 5 \div 20; оксид молибдена - 0.2 \div 5; оксид титана и/или оксид ванадия - 0.2 \div 5; оксид железа (3) - остальное. Дополнительно катализатор может содержать до 30 мас. % оксида рубидия и/или оксида цезия. Катализатор получен прокаливанием при температуре 500 \div 750 °C в течение 1-3 часов и при температуре 800 \div 900 °C в течение 0.5 \div 1.5 часов. Катализатор имеет насыпную плотность не менее 0.95 г/см³ и не более 1.5 г/см³. Технический результат - разработка катализатора, позволяющего достигать высокие значения конверсии и селективности в процессах дегидрирования алкилароматических углеводородов по целевым продуктам и увеличить межрегенерационный период работы. 4 з.п.ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 37/04 (2006.01)**B01J 23/78** (2006.01)**B01J 23/745** (2006.01)**B01J 23/88** (2006.01)**B01J 23/84** (2006.01)**B01J 21/06** (2006.01)**C07C 5/32** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007109556/04, 15.03.2007**(24) Effective date for property rights: **15.03.2007**(45) Date of publication: **27.05.2008 Bull. 15**

Mail address:

**423570, Respublika Tatarstan, g. Nizhnekamsk,
OAO "Nizhnekamskneftekhim", nachal'niku
patentnogo otdela F.F. Safinoy**

(72) Inventor(s):

**Busygin Vladimir Mikhajlovich (RU),
Gil'manov Khamit Khamisovich (RU),
Gil'mutdinov Nail' Rakhmatullovi (RU),
Makarov Gennadij Mikhajlovich (RU),
Manakov Aleksandr Viktorovich (RU),
Gil'mullin Rinat Raisovich (RU),
Lamberov Aleksandr Adol'fovich (RU),
Dement'eva Ekaterina Vasil'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Nizhnekamskneftekhim" (RU)**

(54) **CATALYST FOR DEHYDRATION OF ALCYLAROMATIC HYDROCARBONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst for dehydration of alcyaromatic hydrocarbons containing oxides of iron, alkaline-earth metals, cerium (4), molybdenum, titanium and/or vanadium and potassium is described. The diffraction pattern of said catalyst contains reflexes of potassium polyferrite and hematite phase related to iron (3) oxide in α -form. The relative intensities of said reflexes are (1÷40) and 100% respectively. Catalyst component ratio may be as follows: potassium oxide 5-30 Wt%; oxides of alkaline-earth metals 1-10 Wt%; cerium (4) oxide 5÷20 Wt%;

molybdenum oxide 0.2-5 Wt%; titanium and/or vanadium oxide 0.2-5 Wt%; iron (3) oxide - the rest. Additionally catalyst can contain up to 30 Wt% of rubidium oxide and/or cesium oxide. The catalyst is prepared by calcinating at temperatures 500-750°C during 1-3 hr and 800-900°C during 0.5-1.5 hr. Bulk density of catalyst is in the range 0.95-1.5g/sm².

EFFECT: development of catalyst providing high conversion and selectivity in relation of end products in the process of alcyaromatic hydrocarbons dehydration; increasing of catalyst service cycle.

5 cl, 1 tbl, 15 ex

Изобретение относится к области производства катализаторов, конкретно к производству катализаторов для процессов дегидрирования алкилароматических углеводородов.

Известен катализатор для дегидрирования этилбензола в стирол, содержащий 50-90% оксида железа, 1-40% оксида калия, 5-20% оксида церия, 0.1-10% оксида магния и 1-10% оксида кальция (Патент США №6551958, МПК В01J 23/00, опубл. 22.04.2003).

Недостатками такого катализатора являются недостаточно высокая конверсия при дегидрировании алкилароматических углеводородов.

Известен катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов, содержащий 30-90% оксида железа, 1-50% оксида калия, а также соединения палладия, платины, церия, хрома, молибдена, вольфрама, титана, ванадия, магния и кальция (Патент США №6242379, МПК В01J 21/08; В01J 21/12; опубл. 05.06.2001). Конверсия и селективность этого катализатора недостаточно высоки в реакциях дегидрирования.

Известен катализатор для дегидрирования этилбензола в стирол, содержащий 70-80% оксида железа, 8-10% оксида калия, 8-10% оксида церия, 2-5% оксида магния и/или оксида кальция, 2-5% оксида молибдена, 4-7% оксида вольфрама. Прокаливание гранул катализатора проводят в одну стадию при температуре 600-900°C (Патент США №6184174, МПК В01J 23/02, опубл. 06.02.2001). Конверсия и селективность этого катализатора недостаточно высоки в реакции дегидрирования этилбензола.

Известен катализатор для дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов, содержащий соединения железа, калия, хрома, церия, молибдена, характеризующийся средним диаметром пор в диапазоне между 100 и 1500 нм и порометрическим объемом 0.05-0.18 см³/г. (Патент WO 96/18458, МПК В01J 23/745; В01J 23/76; С07С 5/333, С07С 15/46, опубл. 20.06.96). Конверсия и селективность этого катализатора недостаточно высоки в реакциях дегидрирования.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является катализатор для дегидрирования этилбензола в стирол, содержащий соединения железа, калия, церия, молибдена, вольфрама и ванадия, характеризующийся соотношением K_2O/Fe_2O_3 , равным $1/n$, где n изменяется от 1 до 11 (Патент США №6551958, МПК В01J 23/00; В01J 23/40; С07С 2/64, опубл. 22.04.2003). Конверсия и селективность этого катализатора недостаточно высоки в реакциях дегидрирования.

Задачей изобретения является создание катализатора, позволяющего достичь высокие значения конверсии и селективности в процессах дегидрирования алкилароматических углеводородов по целевым продуктам, увеличение межрегенерационного периода в работе катализатора.

Поставленная задача решается разработкой катализатора для дегидрирования алкилароматических углеводородов, включающего оксиды железа (3), щелочноземельных металлов, церия (4), молибдена, титана и/или ванадия, калия, при этом дифракционная картина катализатора содержит рефлексы, принадлежащие фазам гематита, относящегося к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферрита калия, с относительными интенсивностями (1÷40) и 100% соответственно.

Катализатор может иметь следующее соотношение компонентов, мас. %:

Оксид калия	5-30
Оксиды щелочноземельных металлов	1-10
Оксид церия (4)	5-20
Оксид молибдена	0.2-5
Оксид титана и/или оксид ванадия	0.2-5
Оксид железа (3)	остальное.

Катализатор может дополнительно содержать до 30 мас. % оксида рубидия и/или оксида цезия.

Возможно использование катализатора, прокаливание которого ведут в две стадии, при этом первую стадию проводят при температуре 500÷750°C в течение 1÷3 часов, а вторую стадию - при температуре 800-900°C в течение 0.5÷1.5 часов.

Возможно также использование катализатора с насыпной плотностью от 0.95 до 1.5 г/см³.

Полиферрит калия и гематит, относящийся к оксиду железа (3) в α -форме, на дифрактограмме характеризуются определенным набором дифракционных линий по соответствующим кристаллографическим плоскостям. Отношение интенсивностей наиболее выраженных дифракционных линий полиферрита калия и оксида железа (3) в α -форме может служить количественной оценкой фаз в катализаторе. Анализ дифракционных картин позволяет выявить полиферритные фазы и их вклад в состав катализатора. Вследствие протекания основных реакций на поверхности полиферрита калия, а побочных на поверхности оксида железа (3) в α -форме важно формирование оптимального соотношения полиферрита калия и оксида железа (3) в α -форме.

Проведение двухстадийного прокаливания в процессе приготовления катализатора может способствовать более полному протеканию процесса образования активной полиферритной фазы в катализаторе и уменьшению содержания фазы оксида железа (3) в α -форме, который в условиях реакции подвергается спеканию и зауглероживанию. На первой стадии прокаливания при 500-750°C происходит образование моноферрита и полиферрита калия. На второй стадии прокаливания при температуре от 800 до 900°C продолжается образование полиферрита калия, при этом происходит переход моноферритной фазы в полиферритную. Преобладание полиферритной фазы, являющейся активным компонентом катализатора, в фазовом составе в процессе его эксплуатации увеличивает конверсию и селективность по целевым продуктам в связи с увеличением числа активных центров и межрегенерационный период за счет меньшего зауглероживания поверхности и повышения саморегенерации.

При введении в катализатор оксидов ванадия в качестве промотора может быть повышена селективность по стиrolу за счет дезактивации активных центров на поверхности катализатора, отвечающих за крекинг углеводородов.

Катализатор готовят путем смешения соединений железа, щелочноземельных металлов, щелочного металла, разлагающихся при прокаливании с образованием оксидов и ферритов этих элементов. В полученную катализаторную массу добавляют соединения церия и молибдена, дающие впоследствии оксиды церия и молибдена, а также оксид титана и/или оксид ванадия. Образующуюся катализаторную массу с влажностью 10÷16% формируют на шестеренчатом экструдере, сушат при температуре 100÷120°C и прокаливают.

В качестве источников оксида железа (3) могут применяться гидроксид железа - гетит, оксиды железа - гематит, маггемит, магнетит и их смеси, карбонат железа, оксалат железа, нитрат железа, нитрит железа, хлорид железа, бромид железа, фторид железа, сульфат железа, сульфид железа, ацетат железа или смеси этих солей, а также железоаммонийные квасцы, железокалиевые квасцы.

В качестве источников оксидов калия, рубидия и цезия могут применяться их карбонаты, оксиды, гидроксиды, нитраты, нитриты, перманганаты, оксалаты, фториды, бромиды, йодиды или их смеси.

В качестве источников оксидов щелочноземельных металлов (чаще кальция и магния) могут применяться их гидроксиды, карбонаты, сульфаты, ацетаты или их смеси.

В качестве источников оксида церия могут применяться оксид церия (3), оксид церия (4), нитрат церия, гидроксид церия, карбонат церия, оксалат церия или их смеси.

В качестве источников оксида молибдена могут применяться оксид молибдена (6), аммоний молибденовоокислый, калий молибденовоокислый, литий молибденовоокислый или их смеси.

Ванадий добавляется в катализатор в виде солей или других соединений ванадия, разлагающихся при высоких температурах до оксидов. Ванадий в катализаторе находится в одной или нескольких степенях окисления, предпочтительно в пятивалентном состоянии.

В качестве источников оксида титана могут применяться оксид титана, его водорастворимые соли и их смеси.

В присутствии предлагаемого катализатора осуществляют процессы дегидрирования, например, таких углеводородов, как этилбензол, метилэтилбензол, изопропилбензол и др.

В качестве показателей, характеризующих конверсию катализатора, принята степень превращения алкилароматических углеводородов. В качестве показателя,

5 характеризующего селективность катализатора, принят выход целевого продукта на разложенные углеводороды. В качестве показателя, характеризующего содержание фаз гематита, относящегося к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферрита калия принято соотношение соответствующих дифракционных линий на рентгенограмме.

10 Фазовый состав катализатора определяют методом рентгеновской дифракции (ASTM F26-87 A, метод A - метод дифракции рентгеновских лучей). Сущность метода определения насыпной плотности гранул и оксида железа изложена в методике ASTM C29/C29M-97 (2003) «Standard Test Method for Bulk Density (Unit Weight) and Voids in Aggregate» и в технических условиях на методы испытания шариковых алюмосиликатных катализаторов МРТУ 38-1-190-65.

15 Примеры конкретного осуществления изобретения иллюстрируют следующие примеры.

Пример 1

20 Приготовление катализатора осуществляют путем смешения карбонатов калия, цезия, магния, кальция, церия, парамолибдата аммония и оксидов железа, титана и ванадия в воде, последующего упаривания до влажности 14%, формования катализаторной пасты в гранулы и прокаливания при температуре 750°C в течение 3 часов.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

K_2O - 15%, Cs_2O - 5%; Fe_2O_3 - 60.9%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

25 Полученный катализатор имеет насыпную плотность 1.4 г/см³, при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 40 и 100% соответственно.

30 Реакцию дегидрирования этилбензола проводят в лабораторном реакторе на 30 см³ гранул катализатора размером 2×5 мм при 600°C, разбавлении сырья водяным паром в мольном отношении 1:2 и объемной скорости подачи углеводородного сырья 1 ч⁻¹. После 24 ч дегидрирования отбирают и анализируют пробы контактного газа.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования представлены в таблице 1.

35 Пример 2

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 1, за исключением того, что вместо карбоната цезия используют карбонат рубидия.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

40 K_2O - 15%, Rb_2O - 5%, Fe_2O_3 - 60.9%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.35 г/см³, при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 35 и 100% соответственно.

45 Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 3

50 Приготовление катализатора осуществляют по примеру 1, за исключением того, что вводят меньшее количество карбоната калия, отсутствует карбонат цезия и прокаливание проводят при температуре 500°C в течение 2 часов и 800°C в течение 1 часа.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 71.2%, CeO_2 - 10.5%. CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 -

0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

Полученный катализатор имеет на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равные 30 и 100% соответственно.

5 Реакцию дегидрирования этилбензола проводят в лабораторном реакторе на 30 см^3 гранул катализатора размером $2 \times 5 \text{ мм}$ при 600°C , разбавлении сырья водяным паром в мольном отношении 1:2 и объемной скорости подачи углеводородного сырья 1 ч^{-1} . После 24 ч дегидрирования отбирают и анализируют пробы контактного газа.

10 Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования представлены в таблице 1.

Пример 4

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что вводят большее количество карбоната кальция.

Полученный катализатор имеет следующий химический состав:

15 K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 70.0%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 3.6%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

Полученный таким способом катализатор имеет на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 28 и 100% соответственно.

20 Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 5

25 Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что вместо карбоната магния вводят карбонат бария.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 71.2%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, BaO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

30 Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.1 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 30 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

35 Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 6

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что вводят в 1.8 раз большее количество карбоната церия.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

40 K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 62.8%, CeO_3 - 18.9%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

45 Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.2 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 29 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

50 Пример 7

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что вводят в 1.5 раза большее количество парамолибдата аммония.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 69.9%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 3.9%, TiO_2 -

0.6%, V_2O_5 - 0.2%.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.5 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 30 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1. Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 8

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что ступенчатое прокалывание проводят при температуре 600°C в течение 2 часов и 800°C в течение 1 часа.

Полученный катализатор имеет химический состав, указанный в примере 3.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.1 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 25 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1. Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 9

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что ступенчатое прокалывание проводят при температуре 750°C в течение 2 часов и 850°C в течение 1 часа.

Полученный катализатор имеет химический состав, указанный в примере 3.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.3 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 15 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1. Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 10

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что ступенчатое прокалывание проводят при температуре 600°C в течение 2 часов и 900°C в течение 1 часа.

Полученный катализатор имеет химический состав, указанный в примере 3.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.2 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 10 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1. Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 11

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 3, за исключением того, что ступенчатое прокалывание проводят при температуре 700°C в течение 2 часов и 900°C в течение 1 часа.

Полученный катализатор имеет химический состав, указанный в примере 3.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.25 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту

калия, равны 8 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

5 Пример 12

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 9, за исключением введения оксида титана.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

10 K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 71.8%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, V_2O_5 - 0.2%.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.25 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 10 и 100% соответственно.

15 Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 13

20 Приготовление катализатора осуществляют по примеру 9, за исключением введения оксида ванадия.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 71.4%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%.

25 Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.2 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 20 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

30 Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 14

Приготовление катализатора осуществляют по примеру 9, за исключением того, что вводят большее количество оксида ванадия.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

35 K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 70.4%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 0.6%, V_2O_5 - 1%.

40 Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.35 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту калия, равны 5 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

Пример 15

45 Приготовление катализатора осуществляют по примеру 9, за исключением того, что вводят большее количество оксида титана.

Полученный катализатор имеет следующий состав:

50 K_2O - 9.7%, Fe_2O_3 - 70.8%, CeO_2 - 10.5%, CaO - 2.4%, MgO - 2.8%, MoO_3 - 2.6%, TiO_2 - 1%, V_2O_5 - 0.2%.

Полученный таким способом катализатор имеет насыпную плотность 1.23 г/см^3 , при этом на дифракционной картине относительные интенсивности рефлексов, соответствующих гематиту, относящемуся к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферриту

калия, равны 18 и 100% соответственно.

Реакцию дегидрирования этилбензола осуществляют так же, как описано в примере 1.

Конверсия и селективность катализатора в процессе дегидрирования этилбензола представлены в таблице 1.

5 Как видно из приведенных примеров, предлагаемый катализатор дегидрирования алкилароматических углеводородов позволяет повысить конверсию, селективность процессов по целевым продуктам, увеличить межрегенерационный период.

Увеличение конверсии, селективности и межрегенерационного периода катализатора обуславливается подбором оптимального фазового состава, который определяет минимальное содержание гематита в катализаторе и дефектную структуру поверхности гранул катализатора, содержащую полиферрит калия.

Таблица 1.
Эксплуатационные характеристики образцов катализаторов

№ примера	Конверсия этилбензола, %	Селективность процесса по целевым продуктам, %	Межрегенерационный цикл работы катализатора, час
1	72.1	92.2	700
2	71.5	92.5	725
3	71.3	93.5	800
4	70.2	93.7	810
5	68.5	94.0	750
6	72.0	93.5	825
7	68.2	95.5	800
8	70.5	94.2	830
9	70.0	94.5	850
10	68.5	94.7	745
11	67.2	95.0	770
12	67.5	94.9	750
13	69.5	93.5	800
14	69.0	94.7	850
15	70.3	93.6	825

Формула изобретения

30 1. Катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов, включающий оксиды железа (3), щелочноземельных металлов, церия (4), молибдена, титана и/или ванадия, калия, отличающийся тем, что дифракционная картина катализатора содержит рефлексы, принадлежащие фазам гематита, относящегося к оксиду железа (3) в α -форме, и полиферрита калия, с относительными интенсивностями (1-40) и 100% соответственно.

35 2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что имеет следующее соотношение компонентов, мас. %:

Оксид калия	5-30
Оксиды щелочноземельных металлов	1-10
Оксид церия (4)	5-20
Оксид молибдена	0.2-5
Оксид титана и/или оксид ванадия	0.2-5
Оксид железа (3)	Остальное

40 3. Катализатор по пп.1 и 2, отличающийся тем, что он дополнительно содержит до 30 мас.% оксида рубидия и/или оксида цезия.

45 4. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что прокаливание катализатора проводят в две стадии, при этом первую стадию проводят при температуре 500÷750°C в течение 1÷3 часов, а вторую стадию - при температуре 800÷900°C в течение 0,5÷1,5 ч.

50 5. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что насыпная плотность гранул катализатора составляет от 0,95 до 1,5 г/см³.