



УКРАЇНА

(19) **UA**(11) **115428**(13) **C2**

(51) МПК

B01J 29/40 (2006.01)**B01J 29/85** (2006.01)**B01J 37/10** (2006.01)**B01J 37/28** (2006.01)**C07C 1/20** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2014 02092	(72) Винахідник(и):	Нестеренко Ніколай (RU/BE), Міну Делфін (FR/BE), Адам Сінді (BE), Дат Жан-Пієр (BE)
(22) Дата подання заявки:	25.07.2012	(73) Власник(и):	ТОТАЛ РЕСЬОЧ ЕНД ТЕКНОЛОДЖІ ФЕЛУЙ, Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (Feluy), Belgium (BE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.11.2017	(74) Представник:	Крахмальова Тетяна Ігорівна, реєстр. №260
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11176394.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 2348004 A1, 27.07.2011 WO 2009/098262 A1, 13.08.2009 EP 2082802 A1, 29.07.2009 EP 0511013 A2, 28.10.1992 US 4356338 A, 26.10.1982
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	03.08.2011		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.06.2014, Бюл.№ 12		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.11.2017, Бюл.№ 21		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2012/064581, 25.07.2012		

(54) КАТАЛІЗАТОР НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ФОСФОРОМ ЦЕОЛІТУ З ЧАСТКОВОЮ ALPO-СТРУКТУРОЮ**(57) Реферат:**

Даний винахід належить до каталізатора на основі модифікованого фосфором цеоліту, що частково має ALPO-структуру, де каталізатор містить Р-модифікований цеоліт і зв'язувальний агент, структура цеоліту містить щонайменше одне десятичленне кільце, принаймні каталізатор містить один або більш за оксиди металів, ALPO-структуру ідентифікують по сигналу між 35-45 млн. дол. в спектрі ²⁷Al MAS NMR.

Даний винахід належить також до застосування заявленого каталізатора в умовах високої температури у присутності пари. Термін "висока температура" означає температуру від 300 °С до 800 °С. Прикладом є дегідратація спиртів з конвертацією, як мінімум, одного спирту у відповідний олефін, крекінг такого олефіну з виділенням більш легких олефінів, перетворення МТО і алкілування ароматичних з'єднань з олефінами і/або спиртами для отримання, наприклад, параксилолу, етилбензолу, кумолу і т.п.

UA 115428 C2

Галузь винаходу

Даний винахід відноситься до каталізатора, що включає в свою композицію модифікований фосфором цеоліт з частково (алюмофосфатної) ALPO-структурою. Винахід також відноситься до способу виготовлення такого каталізатора. Вказаний модифікований цеоліт представляє

5 інтерес в технологіях, де цеоліт використовують у присутності пари при високій температурі. Як приклад можна привести дегідратацію спиртів для перетворення на відповідний олефін, крекінг олефінів C4+ (відомий також як процес конвертації олефінів ОСР) з отриманням суміші етилену і пропілену, крекінг метанолу або діметилового ефіру (відомий також як процес МТО ("метанол-в-олефіни")) для отримання легких олефінів, таких як етилен і пропілен, а також - важких

10 вуглеводнів, таких як бутени, алкілування ароматичних з'єднань з олефінами і спиртами з отриманням параксилола, етилбензолу, кумолу і т.п.

Рівень техніки

Застосування ефективного каталізатора - ключовий аспект дегідратації спиртів і інших названих вище технологій в промислових масштабах. Одним з найбільш ранніх каталізаторів, що використалися для дегідратації етанолу, був окисел алюмінію. Цей каталізатор відносно

15 дешевий, але вимагає низької об'ємної швидкості і високої температури реакції, утворюючи при цьому багато етану, який необхідно сепарувати. Цеоліти, особливо, фосфатовані цеоліти, вирішують задачу активності каталізатора і забезпечують фракцію етилену, близьку до полімерної кондиції. Відомі каталізатори, що включають модифікований фосфором цеоліт (відомий також як Р-цеоліт). У вказаних нижче публікаціях попереднього рівня техніки описані різні способи отримання таких каталізаторів.

20

Публікація US 2006106270 відноситься до використання каталітичної системи подвійного призначення в реакційній зоні синтезу вуглеводнів в процесі перетворення оксигенатів на пропілен (ОТР), що проходить при відносно високих температурах, переважно, з паровим розрідженням і з використанням реактора з рухомим шаром. Каталітична система з подвійною

25 функцією включає молекулярне сито подвійної функції, розсіяне в модифікованій фосфором матриці з окислу алюмінію, що містить лабільні аніони фосфору і/або алюмінію. Пояснено, що ефект гідротермічної стабілізації, спостережуваний при використанні матриці з окислу алюмінію, модифікованого фосфором, є наслідком міграції або дисперсії аніонів фосфору і/або алюмінію з матриці в зв'язане молекулярне сито. Надалі ці аніони застосовні для відновлення, відпалу і/або стабілізації каркаса молекулярного сита на противагу відомому механізму деалюмінізації

30 деструкцією або модифікацією каркаса молекулярного шляхом обробки парою при температурах, відповідних використуванню в реакційній зоні ОТР і в зоні регенерації.

Патент US 5,231,064 присвячений псевдозрідженому каталізатору, що містить глину і цеоліт, щонайменше, один компонент з яких був підданий обробці фосфоровмісним складом, наприклад, первинним кислим фосфатом амонія або фосфорною кислотою, і який сушиться розпилювачем при низькому рН, переважно, менше 3. Вважається, що перевагою таких каталізаторів є знижене стирання.

35

У публікації EP 511013 A2 пропонується вдосконалений спосіб отримання олефінів C2-C5 з вищих олефінів або парафінів або змішаної олефінової і парафінової сировини. Відповідно до цього патенту завантажувані вуглеводневі матеріали контактують із специфічним каталізатором ZSM-5 (скор. від "Zeolite Socony Mobil-5") при підвищених температурах, високій об'ємній швидкості і низькому парціальному тиску вуглеводнів з отриманням нижчих олефінів. Каталізатори обробляють парою перед використанням для конверсії вуглеводнів.

40

45 Рекомендується є спосіб, при якому каталізатор нагрівають до 500, - 700 °C, переважно - до 550-600 °C, під тиском пара 1-5 атмосфер, переважно - від 1,5 до 3 атмосфер, протягом 1-48 годин, переважно - 15-30 годин. Активним компонентом каталізатора є фосфоровмісний ZSM-5 з відношенням поверхонь Si/Al в діапазоні 20-60. Переважно, фосфор додають в сформований ZSM-5 шляхом його просочення фосфоровмісним з'єднанням за способом, описаним в патенті U.S. 3,972,832. Менш бажано, якщо фосфоровмісне з'єднання додавати в багатокомпонентну суміш, з якої складений каталізатор. Фосфоровмісне з'єднання додають в кількості, достатній для складання кінцевої композиції ZSM-5, що містить фосфору від 0,1 до 10 мас.%, переважно 1-3 мас.%.

50

Фосфоровмісний ZSM-5 переважно комбінують з тими, що відомими зв'язувальними або матрицями, такими як кремнезем, каолін, кальцієвий бентоніт, глинозем, алюмосилікат і тому подібне. Як правило, ZSM-5 містить 1-50 мас.% складу каталізатора, переважно - від 5 до 30 мас.%, і найпереважніше - 10-25 мас.%. Метали, такі як Ca, в каталізатор не вводять.

55

У публікації EP 568913 A2 описаний спосіб приготування каталізатора на основі ZSM-5, призначеного для каталітичного перетворення метанолу або диметилового ефіру в легені олефіни, що включає наступні послідовні кроки:

60

- змішування каталізатора на основі цеоліту ZSM-5 з силікатним золем і розчином азотнокислого амонія

- перемішування, формування, сушка і кальцинування суміші
- обмін модифікованого цеоліту з розчином HCl при 70-90 °C
- 5 • сушка і кальцинування H-модифікованого цеоліту
- просочення H-модифікованого цеоліту фосфорною кислотою при пониженому тиску
- сушка і кальцинування P-модифікованого цеоліту
- просочення P-модифікованого цеоліту розчином рідкоземельних елементів (P3E) при пониженому тиску
- 10 • сушка і кальцинування P- і P3E-модифікованого цеоліту
- гідротермічна обробка P- і P3E-модифікованого цеоліту водяною парою при 500-600 °C, і
- кальцинування модифікованого цеоліту.

Публікація WO 03020667 відноситься до способу отримання олефіну, зокрема, етилену і пропілену, з оксигената, включаючи контакт оксигената, щонайменше, з двома різними цеолітовими каталізаторами, з утворенням олефінової композиції, при цьому перший з 15 цеолітових каталізаторів містить молекулярне сито ZSM-5, і другою з цеолітових каталізаторів містить цеолітове молекулярне сито, вибране з групи, включаючи ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, і їх сумішей. ZSM-5 може бути немодифікованим, модифікованим фосфором, модифікованою парою із збереженням не менше 50 % об'єму мікропор в порівнянні з ZSM-5, не 20 обробленою водяною парою, або бути різними сумішами з них. У одному з варіантів реалізації цеоліт модифікований фосфоровмістним з'єднанням для контролю зменшення об'єму порового простору. У іншому варіанті цеоліт обробляють парою, додаючи фосфоровмісне з'єднання до або після обробки парою. Зміст елементарного фосфору складає від 0,05 до 20 мас.%, переважно - від 1 % до 10 % по масі цеолітового молекулярного сита. Переважно, атомне 25 відношення фосфору до алюмінію каркаса (тобто вміст в каркасі цеоліту) - не більше 4:1, переважніше - від 2:1 до 4:1. Відповідно до одного з варіантів реалізації винаходу введення фосфорного модифікатора в каталізатор здійснюється шляхом взаємодії з розчином відповідного фосфоровмістного з'єднання або тільки цеоліту молекулярного сита або цеоліту в комбінації із зв'язуючим компонентом. Твердий цеоліт або цеолітовий каталізатор 30 відокремлюють від фосфоровмістного розчину, сушать і прожарюють. В деяких випадках за цих умов доданий фосфор перетворюють на його окисну форму. Контакт з фосфоровмістним з'єднанням, як правило, виконується при температурі від 25 °C до 125 °C в течію від 15 хвилин до 20 годин. Концентрація фосфору в цеоліті може складати від 0,01 % до 30 % по масі. Дана розробка на попередньому рівні розкриває неформований P-ZSM-5.

35 Публікація WO 2009022990 A1 описує композицію каталізатора для дегідратації спирту з отриманням алкена. До складу каталізатора входять каталізатор і модифікатор, яким може бути фосфорна кислота, сірчана кислота або триокис вольфраму, або їх похідне. Зв'язувальне не застосовується.

Публікація EP 2348004 A1 відноситься до дегідратації етанолу з отриманням етилену і до 40 конверсії метанолу в суміш олефінів (МТО). Каталізатор готують наступним способом: ZSM-5 обробляють парою, P вводять за рахунок взаємодії пропареного цеоліту з розчином H₃PO₄ в умовах дефлегмації, P-модифікований цеоліт екструдують зв'язувальним компонентом, вводять кальцій і отриманий в результаті каталізатор пропарюють протягом двох годинників при 600 °C. Як варіант, зв'язувальний компонент може бути введений перед внесенням P.

45 Публікація WO 2009-098262 A1 пов'язана з дегідратацією етанолу з отриманням етилену. Каталізатор готують наступним способом: ZSM-5 обробляють паром, P вводять контактом пропареного цеоліту з H₃PO₄ в умовах дефлегмації, P-модифікований цеоліт екструдують компонентом, що пов'язує, завершальне пропарювання не застосовують. Кальцій не вводять.

Публікація EP 2082802 A1 відноситься до різних нафтохімічних процесів, серед яких не 50 вказана дегідратація спиртів з отриманням олефінів, що мають число атомів вуглецю, однакове із спиртом. Серед представлених процесів - крекінг олефінів і конверсія оксигенатів, наприклад, метанолу з отриманням суміші етилену, пропілену, бутенів і різних вуглеводнів. Каталізатор готують наступним способом: ZSM-5 обробляють парою, пропарений цеоліт екструдують зв'язувальним компонентом, P вводять за допомогою контакту пропареного цеоліту з розчином 55 H₃PO₄ в умовах дефлегмації, вводять кальцій і приготований каталізатор піддають обробці парою протягом двох годин при 600 °C.

Патент US 4,356,338 відноситься до різних нафтохімічних процесів, серед яких не вказана дегідратація спиртів з отриманням олефінів, що мають число атомів вуглецю, однакове із спиртом. Цеоліт (ZSM-5) може бути сполучений з зв'язувальним компонентом, і оброблений P-

вмістним компонентом або парою, або одночасно - парою і Р-вмістним компонентом. Метали, такі як Са, в каталізатор не вводять.

Модифіковане фосфором з'єднання окислу алюмінію відоме з попереднього рівня техніки і застосовний як зв'язувальне або носій каталізатора для різних каталітичних реакцій. Цей тип зв'язувального забезпечує хороший механічний опір частинок каталізатора і легко формується, приймаючи будь-яку конфігурацію. Це зв'язувальне застосовно при виробництві каталізаторів способами екструзії, масляних крапель або сушки розпилюванням.

Фосфати алюмінію існують в різних атомних відношеннях Al/P. У сполуці $AlPO_4$ вони ізоелектронні з SiO_2 і складаються з $AlO_4/2^-$, що чергуються, і $PO_4/2^-$ -тетраедрів. Шість з відомих щільнокристалічних модифікацій $AlPO_4$ ізоструктурні (ізоморфні) з різновидами кремнезему, одна з яких - тридиміт. Крім того, деякі з безлічі відомих молекулярних сит $AlPO_4$ ізоструктурні з цеолітами.

Проте, до цих пір при формуванні каталізаторів фосфати алюмінію застосовувалися, здебільшого, як аморфні тверді тіла або гідрогелі. Вони проявляють кислотні властивості при атомних відношеннях $Al/P > 1$, а ще більш виражено - як вторинні кислоти фосфати при $Al/P < 1$. При співвідношенні $Al/P \sim 1$ кислотна міцність кінцевих груп OH, як відомо, однакова або навіть декілька нижче, ніж у випадку $\gamma-Al_2O_3$. Фосфати алюмінію, як такі, застосовують як кислотні каталізатори при дегідратації спиртів до ефірів, про що йдеться в патенті US 5,753,716.

Навпаки, аморфний стехіометричний ALPO - майже нейтральний.

Приклади приготування ALPO дані в патенті US 4629717. Як правило, зв'язувальні ALPO з аморфними фазами готують шляхом обробки псевдобеміту фосфорною кислотою з подальшим додаванням аміаку або прямим змішуванням окислу алюмінію або солей алюмінію з джерелами фосфору. Ряд наукових статей звертається до теми формування цеоліту із з'єднання окислу алюмінію, модифікованого фосфором, зокрема, Applied Catalysis A: General ("Прикладний каталіз А": Загальний розділ) 374 (2010) 18-25; Applied Catalysis A: General 328 (2007) 210-218, Catalysis Communications ("Вести каталізу") 7 (2006) 745-751, Applied Catalysis A: General 391 (2011) 254-260.

У випадках, відомих з попереднього рівня техніки, джерело алюмінію, використовуване для виробництва фосфатів алюмінію, служило компонентом зв'язувального матеріалу і не був складовою кристалічної структури цеоліту. Часто фосфат алюмінію отримували, обробляючи зовнішнє джерело алюмінію (окисел алюмінію або солі алюмінію) джерелом фосфору з подальшим змішуванням з цеолітом. Іноді, різні види окислу алюмінію або солі алюмінію змішували з фосфором і цеолітом одночасно.

Винахід, що заявляється, розкриває спосіб отримання модифікованого фосфором цеоліту, що частково має структуру ALPO, сформовану з атомів алюмінію цеоліту. Слід звернути увагу на те, що атоми алюмінію в структурі цеоліту не обов'язково реагують з джерелом фосфору для утворення фази ALPO. Можливо, необхідно частково активувати атоми алюмінію для підтримки реакції.

Визначено, що новий каталізатор включає в свій склад цеоліт, модифікований фосфором.

Короткий опис винаходу

Очевидно, що виробничі процеси не можуть будуватися на використанні каталізаторів, що характеризуються переривчістю активності і селективності і що досягають рівноважного стану після всього декількох десятків або сотень циклів реакції-регенерації.

Встановлено, що зміни в структурі каталізатора стають обмеженими, якщо більшість атомів алюмінію знаходяться у фазі ALPO. У спектрі ^{27}Al MAS NMR (у спектрі ^{27}Al при дослідженні ядерно-магнітним резонансом зразка в обертанні під "магічним кутом") у фазі ALPO спостерігається сигнал між 34-45 мільйонними долями (млн. дол.). Отже, якщо у значній частини атомів алюмінію виявлений сигнал в діапазоні 34-45 млн-1, рівноважний стан каталізатора досягнутий, і подальшими змінами можна нехтувати.

Обробка кристалічного цеоліту MFI джерелом фосфору (навіть із застосуванням кислот фосфору) не приведе до екстракції атомів Al з каркаса (алюмінію тетраедра) і формування фази ALPO, що означає, що каталізатор збереже високу чутливість до дії парою і може піддатися подальшим змінам в ході реакцій, що відбуваються у присутності пари.

Тільки дуже жорстка дія парою може змусити атоми Al каркаса цеоліту реагувати з фосфором. За винятком процесу FCC (каталітичного крекінгу у присутності псевдозрідженого каталізатора) при нормальному протіканні процесу каталізатори зазвичай не піддаються такому жорсткому пропарюванню. Це означає, що каталізатор схильний до подальших змін в ході реакцій у присутності пари. Це є однієї з причин того, що за наявності великого числа патентів як і раніше обмежено промислове застосування цих матеріалів поза технологією FCC. FCC розшифровується як "каталітичний крекінг з псевдозрідженим / киплячим шаром" - технологія

крекінгу важких нафтових фракцій з відгоном легших погонів. Зазвичай, в 100 % складу каталізатора входять від 1,5 до 15 мас.% Р-модифікованого цеоліту і від 98,5 до 85 мас.% суміші зв'язувального компоненту, і цеоліту Y. Каталізатор для FCC описаний в патенті EP 1 797 951 A1.

Даний винахід відноситься до каталізатора на основі модифікованого фосфором цеоліту, що частково має ALPO-структуру, де каталізатор містить Р-модифікований цеоліт і зв'язувальний агент, в структуру цеоліту входить, щонайменше, одне десятичленне кільце, довільно каталізатор включає один або більш металів, ALPO-структура визначається сигналом між 35-45 млн. дол. в спектрі ^{27}Al MAS NMR. Згаданий вище метал може бути присутнім у формі оксиду.

На практиці вищезгадане зв'язувальне, в основному, не містить окисел алюмінію або солі окислу алюмінію. Таким чином, джерелом більшої частини атомів Al у фазі ALPO служить цеоліт або інші компоненти матеріалу зв'язувального, наприклад, глини.

Наявність ALPO в цеолітах P-ZSM-5 може бути ідентифікована і оцінена кількісно комбінованим застосуванням кількісної спектроскопії MAS NMR і багатоквантової спектроскопії ЯМР при обертанні під магнічним кутом - MQ MAS NMR - з високою здатністю (L. Frydman et al. JACS, 117, 1995, 5367) і по методиці ^{27}Al - ^{31}P HETCOR (спектроскопії гетероядерної кореляції). Після просторового дослідження безлічі можливих підходів, було визначено, що кількісні оцінки різних рівнів інтенсивності ^{27}Al в модифікованих фосфором цеолітах можуть бути отримані найкращим чином шляхом комбінованого аналізу спектрів MQ MAS і MAS (J.-P. Amoureux, M. Pruski, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance ("Енциклопедія ядерного магнітного резонансу"), vol. 9, John Wiley & Sons, Chichester, 2002, pp. 226-251). Спектри MQ MAS, які спочатку не є кількісними, можуть бути використані для визначення ізотропного хімічного зрушення і квадрупольних параметрів на різних ділянках. Це дає початковий набір параметрів для приведення у відповідність спектрів MAS, що допомагає отримати правильні рівні інтенсивності. Слід відмітити, що аналіз результатів MAS може бути виконаний з використанням моделюючої програми (описаної в (D. Massiot et al. Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70)), виходячи з розподілу хімічного зрушення і квадрупольних параметрів. Спектри ^{27}Al - ^{31}P HETCOR демонструють наявність кореляцій фосфору з алюмінієм по всьому простору зразка (C.A. Fyfe, H. Grondey, K.T. Mueller, K.C. Wong-Moon, T. Markus, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5876).

Поєднання спектроскопії MQ MAS і кореляційного аналізу ^{27}Al - ^{31}P особливо корисно при диференціюванні фрагментів ALPO від внекаркасних пентакоординованих і деформованих тетракоординованих включень глинозему. Таким чином, названі методики допомагають ідентифікувати структурні одиниці ALPO.

Даний винахід відноситься також до застосування заявленого каталізатора в умовах високої температури у присутності пари. Термін "висока температура" означає температуру від 300 °C до 800 °C. Як приклад можна привести дегідратацію спиртів з конвертацією, як мінімум, одного спирту у відповідний олефін, крекінг такого олефіну з виділенням більш легких олефінів, перетворення МТО і алкилювання ароматичних з'єднань з олефінами і/або спиртами для отримання, наприклад, параксилола, етилбензолу, кумолу і тому подібне.

Приготування вказаного каталізатора може здійснюватися описаними нижче способами. У першому варіанті реалізації цеоліт змішують із зв'язувальним, формують каталізатор, після чого вводять фосфор (Р). У другому варіанті реалізації Р вводять в цеоліт, Р-модифікований цеоліт змішують з зв'язувальним, після чого формують каталізатор.

У першому варіанті реалізації даного винаходу розкритий спосіб отримання модифікованого фосфором цеоліту, частково ALPO- (алюмофосфатну), яка має, структуру, що включає наступні кроки у вказаній послідовності:

а) узяти цеоліт, в структуру якого входить хоч би одне десятичленне кільце, по розсуду обробити парою;

б) змішати цеоліт, вказаний в кроці а), як мінімум, з одним з зв'язувальних компонентів і структуро напрямних агентів, після чого сформувати суміш;

с) по розсуду виконати іонообмін;

д) по розсуду обробити парою сформований каталізатор, довільно - перед кроком

з);

е) ввести в каталізатор, щонайменше, 0,1 мас.% фосфору;

ф) по розсуду ввести метал, довільно - одночасно з кроком е);

г) по розсуду промити каталізатор;

h) по розсуду кальцинувати (прожарити) каталізатор;

і) обробити каталізатор парою - крок, званий також приведенням в рівноважний стан.

При реалізації сформований цеоліт (або молекулярне сито) кроку b) містить менше 1000 вміст натрію.

При реалізації сформований цеоліт (або молекулярне сито) кроку b) містить менше 1000 вміст натрію, менше 1000 вміст калія і менше 1000 вміст заліза.

5 При реалізації сформований цеоліт (або молекулярне сито) кроку b) містить менше 100 вміст натрію.

При реалізації сформований цеоліт (або молекулярне сито) кроку b) містить менше 100 вміст натрію, менше 100 вміст калія і менше 500 вміст заліза.

10 У другому варіанті реалізації фосфор вводять в цеоліт до змішування з компонентом, що пов'язує.

У другому варіанті реалізації даного винаходу розкритий спосіб отримання модифікованого фосфором цеоліту, що частково має ALPO-структуру, що включає наступні кроки у вказаній послідовності:

15 а) узяти цеоліт, в структуру якого входить хоч би одне десятичленне кільце, по розсуду виконати іонообмін;

b) по розсуду обробити вказаний цеоліт парою;

c) ввести в цеоліт, щонайменше, 0,1 мас.% фосфору;

d) змішати цеоліт, вказаний в кроці з), як мінімум, з одним з компонентів, що пов'язують, і структуронаправляючих агентів;

20 e) сформувати отриману суміш;

f) по розсуду ввести метал, довільно - одночасно з кроком d);

g) по розсуду промити каталізатор;

h) по розсуду прожарити каталізатор;

i) обробити каталізатор парою - крок, званий також приведенням в рівноважний стан.

25 При реалізації цеоліт (або молекулярне сито) до кроку з) містить менше 1000 вміст натрію.

При реалізації цеоліт (або молекулярне сито) до кроку з) містить менше 1000 вміст натрію, менше 1000 вміст калія і менше 1000 вміст заліза.

При реалізації цеоліт (або молекулярне сито) до кроку з) містить менше 100 вміст натрію.

30 При реалізації цеоліт (або молекулярне сито) до кроку з) містить менше 100 вміст натрію, менше 100 вміст калія і менше 500 вміст заліза.

Даний винахід відноситься також до застосування каталізатора, отриманого вказаним вище способом, в процесах у присутності пари при високій температурі. Термін "висока температура" означає температуру від 300 °C до 800 °C. Як приклад можна привести дегідратацію спиртів з конвертацією, як мінімум, одного спирту у відповідний олефін, крекінг такого олефіну з виділенням більш легких олефінів, перетворення МТО і алкілювання ароматичних з'єднань з олефінами і/або спиртами для отримання, наприклад, параксилола, етилбензолу, кумолу і т.п.

Докладний опис винаходу

Нижче наведений деталізований опис каталізатора, що включає модифікований фосфором цеоліт, що частково має ALPO-структуру.

40 Що стосується цеоліту, його опис наданий нижче в поясненні способу виготовлення каталізатора відповідно до винаходу.

Що стосується зв'язувального компоненту, його опис даний нижче в поясненні способу виготовлення каталізатора відповідно до винаходу.

45 Що стосується Р-модифікованого цеоліту і зв'язувального компоненту, переважний зміст цеоліту складає від 5 до 95 % по масі каталізатора. Каталізатор включає цеоліт і, щонайменше, один зв'язувальних і структуро напрямних агентів. Вміст цеоліту в каталізаторі знаходиться, переважно, в діапазоні від 15 до 90 %, переважніше - від 20 до 85 % по загальній масі каталізатора.

50 Вміст фосфору в каталізаторі може знаходитися в діапазоні від 0,5 до 30 мас.%, переважно - від 0,5 до 9 мас.%.

55 Що стосується металу, це може бути одні або більш металів, вибрані, переважно, з лужноземельних або рідкоземельних металів. Один або більш лужноземельних або рідкоземельних металів М вибирають, переважно, з Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. Переважніше, М - лужноземельний метал. Найпереважніше, М - Ca. Зокрема, у разі Р-модифікації шляхом обробки парою і вилуговування М може бути рідкоземельним металом, таким як La і Ce.

Що стосується ідентифікації і квантифікації структури ALPO, їх виконували, виходячи із співвідношення сигналів в спектрі ²⁷Al MAS NMR. Вміст вказаної структури ALPO в каталізаторі може складати до 99 %, переважно - в діапазоні від 10 до 98 % по масі.

60 Дослідження структури алюмініймістких компонентів може виконуватися по методу ЯМР в твердому тілі.

Дослідження ЯМР в твердому тілі при обертанні під магнічним кутом (MAS NMR) проводили на спектрометрі Bruker Avance 500 з використанням 4-мм MAS зонда з двоокису цирконію при частоті обертання 15 кГц. Квантитативні спектри MAS отримували за допомогою збудження одиночним коротким імпульсом тривалістю 0,6 мсек. Кожен спектр був отриманий в результаті 5000 розгортки, розділених затримкою в 0,5 секунд. Хімічні зрушення спектрів ^{27}Al були віднесені на рахунок розчину AlCl_3 (0,1 М (0 млн-1)).

У випадку, якщо джерелом алюмінію в каталізаторі є тільки цеоліт, зміст фази ALPO може бути оцінений безпосередньо через відношення поверхні сигналу при 35-45 млн. дол. в [спектрі] ^{27}Al MAS до загальної поверхні спектру між -50 і 100 млн. дол.

У випадку, якщо зв'язувальний компонент включає алюміній і фосфор, вміст фази ALPO в цеоліті може бути оцінений через відношення поверхні сигналу при 35-45 млн. дол. в ^{27}Al MAS до загальної поверхні спектру між -50 і 100 млн. дол. після віднімання інтенсивності сигналів зв'язувальних.

Далі розглянуті кроки першого варіанту реалізації способу приготування каталізатора відповідно до винаходу, де цеоліт змішують з зв'язувальним і формують каталізатор, після чого вводять фосфор (P).

Що стосується цеоліту на кроці а), у структуру якого входить, як мінімум, одне 10-членне кільце, як приклади можна привести наступні кристалосилікати [по Атласу структур (Atlas of Zeolite Structures) цеолітів Міжнародної асоціації (IZA) цеоліту - прим. перев.]: MFI (ZSM-5, силікаліт-1, бораліт C, TS-1), MEL (ZSM-11, силікаліт-2, бораліт D, TS-2, SSZ-46), FER (ферієрит, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) і сімейство ZSM-48 мікропористих матеріалів, що складаються з кремнію, алюмінію, кисню і, можливо, бору.

Переважними структурами цеолітів є MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

При реалізації використовують цеоліт ZSM-5 з атомним відношенням Si/Al в межах від 11 до 30, приготований без прямого внесення органічного [структуротворного] темплата ("шаблону").

При реалізації застосовують цеоліт MFI з атомним відношенням Si/Al в межах від 30-200.

Кожне з трьохбуквених позначень "MFI" і "MEL" представляє специфічний тип структури кристалосилікату згідно класифікації Комісії із структур Міжнародної асоціації цеоліту. Прикладами кристалічних силікатів типу MFI можуть служити синтетичний цеоліт ZSM-5 і силікаліт, а також інші відомі кристалосилікати типу MFI. Прикладами кристалосилікатів сімейства MEL може бути цеоліт ZSM-11 і інші відомі кристалосилікати типу MEL. Як інші приклади можна привести бораліт D і силікаліт-2 згідно "Атласу типів цеолітових структур" (1987, Butterworths) Міжнародної асоціації цеоліту. Переважними є кристалосилікати, що мають пори або канали, утворені кільцями з десятима атомами кисню.

Кристалічними силікатами [цеоліти] є мікропористі кристалічні неорганічні полімери на каркасі з тетраедрів XO_4 , зв'язаних один з одним загальним іоном кисню, де X може бути тривалентним (Al, B ...) або чотиривалентним (Ge, Si ...). Кристалічна структура кристалосиліката обумовлюється специфічним порядком взаємозв'язку тетраедрів в каркасі. Величина просвіту пор кристалічного силікату визначається кількістю структурних блоків тетраедрів, або ж - атомів кисню, необхідних для формування пори, і природою катіонів, присутніх в порах. Вони володіють унікальним поєднанням наступних властивостей: велика площа внутрішньої поверхні; однорідні пори одного або більш дискретних розмірів; здібність до іонообміну; хороша термостійкість; і здатність адсорбувати органічні сполуки. Оскільки пори таких кристалосилікатів відповідні багатьом органічним молекулам, що знаходяться в практичному застосуванні, ці пори управляють входом і виходом реагуючих речовин і продуктів, проявляючи специфічну селективність в каталітичних реакціях. У структурі кристалосилікатів MFI пори утворюють [двомірну] систему двонаправлених пересічних каналів при наступних діаметрах пор: прямий подовжній канал [010]: 0,53-0,56 нм і синусоїдальний подовжній канал [100]: 0,51-0,55 нм. У структурі кристалосилікатів MEL пори утворюють систему двонаправлених пересічних прямих подовжніх каналів [100] при діаметрах пір 0,53-0,54 нм.

При реалізації цеоліт піддають попередній обробці парою. Попередню обробку проводять при температурах в діапазоні від 420 до 870 °C, переважно - від 480 до 800 °C. Парціальний водяний тиск може складати від 13 до 100 кПа. Пароподібна атмосфера, переважно, включає від 5 до 100 про. % [водяного] пара із змістом від 0 до 95 про. % газу, переважно, азоту або повітря. Обробка парою триває, в основному, від 0,01 до 200 годин, переважно - від 0,05 до 50 годин, переважно - в течію, щонайменше, 0,1 години, переважніше - від 0,1 до 50 годин, ще переважніше - від 0,5 до 50 годин і найпреважніше - від 1 до 50 годин.

Метою обробки парою є зменшення кількості алюмінію тетраедра в каркасі кристалосилікату через утворення окислу алюмінію. Переважний залишок тетраедра Al в цеоліті складає між 60-

95 %. Цей показник може бути визначений за допомогою ²⁷Al MAS NMR або TPD (ТПД=температурно-програмована десорбція) NH₃. Довільно, вказаний окисел алюмінію може бути видалений кислотним вилуговуванням.

При реалізації ZSM-5 з атомним відношенням Si/Al в межах від 11 до 30, отриманим без прямого введення органічного темплату, підлягає попередній обробці парою.

Додатково, якщо при приготуванні цеоліту були використані лужні або лужноземельні метали, молекулярне сито може підлягати проходженню кроку іонного обміну. Традиційно, іонообмін виконують у водних розчинах з використанням солей амонія або неорганічних кислот.

При реалізації цеоліт піддають деалюмінізації, при якій видаляють до 10 мас.% алюмінію. Така деалюмінізація може здійснюватися за будь-якою загальноприйнятою технологією, але переважним є пропарювання з подальшим довільним вилуговуванням. Крісталосилікат з відношенням Si/Al, щонайменше, в межах 30-200 може бути синтезований як такий або приготований деалюмінізацією кристалосиліката з нижчим відношенням Si/Al.

Що стосується кроку b), зв'язувальне вибирають по стійкості до температур і інших умов експлуатації каталізатора. Зв'язувальним може служити неорганічний компонент, вибраний з таких матеріалів, як кремнезем, металоцилікати, двоокис цирконію, борат, глинозем, алюмосилікати, фосфати, наприклад, аморфні алюмофосфати, фосфати кальцію, глини, оксиди металів, зокрема, ZrO₂, і/або метали, або гелі, що включають суміші кремнезему і оксидів металів.

При реалізації зв'язувальне є, в основному, нейтральним (інертний) неорганічним матеріалом, вибраним з числа кремнезему, некислотного глинозему, аморфних алюмофосфатів, металофосфатів, глин або їх сумішей. Нейтральна природа матеріалу зв'язувального дозволяє обмежити побічні реакції, що ведуть до утворення важких оксигенатів і вуглеводнів, етану, ацетальдегіду і т.д.

Найпереважніше, щоб зв'язувальне для каталізатора по даному винаходу містило кремнезем (двоокис кремнію). Відносні долі змісту тонкоподрібненого матеріалу кристалосиліката і неорганічного оксиду зв'язувального можуть широко варіюватися.

Не вносячи обмежень, як приклади джерел кремнію можна привести силікати, осажені кварци, зокрема, лінійка матеріалів Цеосил (Zeosil) від Rhodia, колоїдний двоокис кремнію, зокрема, Аеросилів-200 (Aerosil-200) від Degussa Inc., Нью-Йорк, США, з'єднання кремнію типу тетраалкілортосилікатів, наприклад, тетраметилортосилікат (ТМОС / TMOS) і тетраетилортосилікат (ТЕОС / TEOS), колоїдні окисли кремнію або їх водні суспензії, зокрема, зол Ludox-HS-40 від E.I. du Pont de Nemours, Уілмінгтон, Делавер, США, кремнева кислота, силікат лужного металу, або будь-яка комбінація з них.

Іншими відповідними формами аморфного двоокису кремнію можуть бути кварцеві пудри, в частковості Ultrasil VN3SP (від Degussa).

Іншими, також не обмежувальними, прикладами відповідних джерел твердого кварцу є спеціальні гранульовані гідрофільні колоїдні форми двоокису кремнію, мезопористий кварц і осажденний кремнезем з великою площею поверхні SIPERNAT від Evonik, HiSil 233 EP (від PPG Industries) і Tokusil (від Tokuyama Asia Pacific).

Крім того, вимогам відповідають такі джерела аморфного двоокису кремнію, як силіказоли (кварцеві золи), що є стійкими колоїдними дисперсними системами частинок аморфного двоокису кремнію, переважно, у водному середовищі або в середовищі органічної рідини.

Прикладами доступних на ринку силіказолей є матеріали з торговими назвами: Nyacol (від Nyacol Nano Technologies, Inc. або PQ Corp.), Nalco (від Nalco Chemical Company), Ultra-Sol (від RESI Inc), Ludox (від W.R. Grace Davison), NexSil (від NNTI).

Багато силіказолів отримують з силікату натрію, і вони неминуче містять натрій. При цьому встановлено, що присутність іонів натрію може викликати спікання маси кремнезему при високій температурі і/або впливати на протікання каталізу. Через це при використанні силіказолей, що містять натрій, може бути потрібним крок іонного обміну, щоб редукувати або видалити натрій. Для пропуску кроку іонною обміну слід використовувати силіказоли, що містять малу кількість або, в ідеалі, що не містять розпізнавані сліди натрію і що мають показник рН менше 7. Найпереважніше, якщо силіказоль, використовуваний в процесі, має невелику кислотність за наявності або за відсутності полімерних стабілізаторів. Не вводячи обмеження, можна привести приклади силіказолей, які не містять залишкові сліди натрію: Bindzil 2034DI, Levasil 200, Nalco 1034A, Ultra-Sol 7H або NexSil 20A.

В деяких випадках застосовуємо дисперсний кремнезем, приготований з використанням алкіламонія. Необмежувальними прикладами комерційних гіпонатрієвих силіказолей, стабілізованих аміаком або катіонами алкіламонія, можуть служити LUDOX TMA (від W.R. Grace Davison) або VP WR 8520 (від Evonik).

Особливо переважні силіказоли із змістом SiO_2 більше 30 % і навіть до 50 мас.%, наприклад W1250, W1836, WK341, WK7330 від Evonik.

Переважає джерелом кремнію служить силіказоль або силіказоль у поєднанні з об'єднаним або колоїдним двоокисом кремнію.

Типи силіказолей, з яких формують зв'язаний каталізатор для процесу дегідратації спиртів, є комерційно доступними аквазолами або органозолами, що містять частинки деспігрованого колоїдного двоокису кремнію. Як силіказоль може бути використаний кремнекислий натрій. У інших випадках також можуть бути використані силікагель, колоїдний або пірогенний двоокис кремнію як зв'язувальний діоксид кремнію в молекулярно-ситовому каталізаторі. Кременева кислота ще одне можливе джерело двоокису кремнію. Переважний низький вміст натрію в зв'язувальному - не більше 1000 млн. дол.

Відомо, що глини в значній мірі інертні в широкому діапазоні реакційних умов. Вимогам відповідають глини, що містять промислово випущені продукти, такі як каолін, каолінит, монтморилоніт, атапульгіт, сапоніт і бентоніт. Ці глини можуть використовуватися в природному стані або у високоактивних формах, отриманих, як правило, шляхом кислотної обробки. Постачальниками на ринку цих глин є Thiele Kaolin Company, American Colloidal Co. та інші.

Як зв'язувальне глини сприяють посиленню стійкості каталізатора, підвищуючи опірність його частинок стиранню, а глини у поєднанні зв'язувальним підвищують міцність частинок. На додаток до цього, глини вступають у взаємодію у вигляді тонких частинок, що мають підвищену компактність, за рахунок чого при з'єднанні з молекулярним ситом і зв'язувальним компонентом утворюють щільніші частинки, забезпечуючи бажані властивості високої щільності.

У перелік глин, використовуваних в цьому процесі для посилення міцності, включені без внесення обмеження каолін, каолінит, монтморилоніт, сапоніт, бентоніт і галуазит.

На практиці зв'язувальний часто за своєю природою достатньо пористий, що сприяє підвищенню ефективності конверсії етанолу в етилен. Зв'язувальне може бути як аморфним монокомпонентом, так і суміш двох або більш окремих аморфних складів.

При формуванні каталізатора - зв'язувальне + цеоліт - об'єм пори складає між 30 Е і 1000 Е, щонайменше, в 0,25 куб. см/г, переважно - між 0,25 і 1 куб. см/г, переважно, щонайменше, 0,26 куб. см/г, найпреважніше - між 0,27-0,92 куб. см/г. "Куб. см" означає см^3 .

При реалізації матеріал зв'язувального має кислотні властивості і може стимулювати перетворення етанолу.

Рекомендуючи до застосування типи тих зв'язувальних, слід зазначити, що термін алюмосилікат не означає фізичну суміш двоокису кремнію (кремнезему) і окислу алюмінію (глинозему), а означає кислотний і аморфний матеріал, отриманий сумісним гелеутворенням (согеліруванням) або соосадженням. Цей термін ("cogel / cogelling / cogelled") добре відомий і описаний на існуючому рівні техніки, наприклад, в US 3,909,450 B1, US 3,274, 124 B1 і US 4,988,659 B1. Согеліруванням або соосадженням можна отримувати аморфні матеріали, такі ж ефективні для застосування зв'язувальних або наповнювачів. До них можна віднести матеріали цирконієвосилікатні, торієвосилікатні, берилієвосилікатні, титаносилікатні, торієвоалюмосилікатні, цирконієвоалюмосилікатні, алюмофосфатні, їх суміші і т.п.

У іншому варіанті реалізації каталізатор містить такі алюмініймісткі матеріали, як гідроокис алюмінію, γ -оксид алюмінію, беміт, діаспор і перехідні оксиди алюмінію, такі як α - Cr_2O_3 алюмінію, β -оксид алюмінію, γ - Cr_2O_3 алюмінію, δ -оксид алюмінію, ϵ -оксид алюмінію, κ -оксид алюмінію і ρ -оксид алюмінію, тригідроксид алюмінію, такий як гібсцит, байеріт, нордстрандит, дойеліт і їх суміші.

Від каталізатора вимагається хороша межа міцності при стисненні, оскільки в комерційному застосуванні бажано запобігати подрібненню зносу каталізатора до порошкоподібного стану. Подібні окисні зв'язувальні традиційно використовують тільки з метою підвищення опору розчавлюванню каталізатора.

Склад каталізатора може бути приготований по будь-якій з приведених вище рецептур, відомих на поточному рівні техніки. Проте, переважна послідовність, при якій спочатку частинки каталізатора насухо змішують з матеріалом зв'язувального, потім розріджують, переважно, водою, переважно, з введенням пластифікаторів, доводячи до пастоподібного стану.

Як пластифікуюча добавка (структуронапрямого агента) використовують такий матеріал, який руйнується при подальшій термообробці, допустимий, при випаленні (кальцинуванні). До відповідних для цього матеріалів відносяться, зокрема, алкілована похідна целюлоза, оксиетилцелюлоза (ОЕЦ/НЕС), тилоза, альгінат амонія, полівінілпіролідон, гліцерин і поліетиленгліколь.

Для додаткового посилення міцнісних характеристик каталізатора матеріал зв'язувального передбачає скріплення тонкодисперсного кристаліту в структурі молекулярного сита з

утворенням крупніших частинок, що відповідають вимогам процесів промислового каталізу. Формування суміші b) передбачає широку геометричну різноманітність, включаючи екструдати, сфери, окатиши, пігулки, гранули, бісер і багато іншого.

Далі, рівномірно перемішану пасту формують, наприклад, розпилювальною сушкою, з отриманням мікросфер, гранул, або, переважно, екструзією.

Потім, пасту екструдують, наприклад, за допомогою поршневого екструдера, у вигляді волокон, припустимо, циліндрового перетину, сушать, знов прожарюють і рубують на гранули потрібної довжини.

Що стосується пропорцій цеоліту, одного або що більш зв'язувального і структуронапрямого агентів, зміст цеоліту може складати від 5 до 95 % по масі каталізатора. Каталізатор включає цеоліт і, щонайменше, один з зв'язувальних і структуронапрямних агентів. Вміст цеоліту в каталізаторі знаходиться, переважно, в діапазоні від 15 до 90 %, переважніше - від 20 до 85 % по загальній масі каталізатора.

Після формування, сушки або просушування композиція молекулярно-ситового каталізатора, переважно, проходить термічну обробку, наприклад, прожарення, для затвердіння, додання міцності і/або активації. Для цього термообробка, переважно, проводиться при температурі не нижче 400 °C в течію від 1 до 48 годин. Прожарення (кальцинування) може бути виконане, наприклад, в роторному кальцинаторі (обпалювальній печі, що обертається), в кальцинаторі з киплячим шаром або в пакетній сушильній шафі.

Що стосується іонообміну на кроці з), його метою, переважно, є отримання - до взаємодії з фосфатуючим агентом - цеолітового молекулярного сита по заданій формулі, включаючи інертне зв'язувальне із змістом менше 1000 вмісту луку і лужноземельних металів, Na, K, Fe, а також менше 200 млн. дол. відновлювально-окислювальних і інертних елементів, таких як Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Мо-пермалой, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. Це можна досягти за допомогою відомого в техніці додаткового кроку зворотного іонообміну.

Хоча, в принципі, змішування з зв'язувальним і іонний обмін можуть бути виконані в довільному порядку, переважно, іонний обмін роблять після формування, але перед введенням фосфору.

Крок іонного обміну в сформованому прожареному каталізаторі виконують до або після обробки парою на кроці d). При реалізації каталізатор включає в свою структуру молекулярне сито, що пройшло обробку з метою зниження змісту лужних металів до менш, ніж 100 млн. дол.

Що стосується обробки парою на кроці d), ця процедура відома також як передобробка (попередня обробка) парою в зіставленні з кінцевою (завершальною) обробкою парою на кроці i). Обробку проводять при в інтервалі температур від 420 до 870 °C, переважніше - від 480 до 800 °C. Парціальний водяний тиск може складати від 13 до 100 кПа. Пароподібна атмосфера, переважно, включає від 5 до 100 про. % пара із змістом від 0 до 95 про. % газу, переважно, азоту або повітря. Обробка парою триває, в основному, від 0,01 до 200 годин, переважно - від 0,05 до 50 годин, переважно - в течію, щонайменше, 0,1 години, переважніше - від 0,1 до 50 годин, ще переважніше - від 0,5 до 50 годин і найпреважніше - від 1 до 50 годин.

Метою обробки парою є зменшення кількості алюмінію тетраедра в каркасі кристалосилікату через утворення окислу алюмінію. Переважний залишок тетраедра Al в цеоліті складає між 60-95 %. Цей показник може бути визначений за допомогою ²⁷Al MAS NMR або TPD NH₃.

Що стосується введення фосфору (P) на кроці e), його виконують при зниженому або атмосферному тиску при температурі від 10 до 400 °C. Джерело фосфору може бути (без обмеження об'єму патенту) як у водному, так і в неводному середовищі.

При варіанті реалізації з неводним середовищем таке середовище вибирають з групи, що включає етанол, метанол або інші спирти.

Переважними процедурами є імпрегнація (просочення) і парофазне хімічне осадження. Ці методики характеризуються мінімальними втратами і збереженням близького до максимального змісту фосфору в каталізаторі.

При реалізації прекурсор (початковий матеріал) каталізатора обробляють джерелом фосфору, що вводиться в потік пари. В цьому випадку фосфатування здійснюють за помірних умов пропарювання при температурі 100-400 °C потоком пари, що містить фосфор.

Фосфор вводять, обробляючи прекурсор каталізатора (цеоліт+зв'язувальне) розчином, що містить джерело фосфору, при температурі 25-100 °C протягом 0,1-96 годин, з подальшою фільтрацією або випаровуванням.

При реалізації об'єм названого кислого розчину із змістом P, переважно, складає між 2 і 10 літрами на кг цеоліту плюс зв'язувальне. Номінальна тривалість - від 0,5 до 24 годин. Переважно, водний кислий розчин із змістом джерела P має pH 3, переважно - 2, або нижче. Переважно, вказаний водний кислий розчин готують на основі кислот фосфору, суміші кислот

фосфору і органічної або неорганічної кислоти, або суміші солей кислот фосфору і органічних або неорганічних кислот. Кислоти фосфору або відповідні солі можуть відноситися до типу фосфатів ($[\text{PO}_4]^{3-}$, будучи триосновними), фосфітами ($[\text{HPO}_3]^{2-}$, будучи двоосновними) або гіпофосфітами ($[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$, будучи одноосновними). З типу фосфатів також застосовні ди- або поліфосфати ($[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$). Контакт цеоліту + що пов'язує з компонентом, що Р-містким, може проходити в умовах дефлегмації.

У переважному варіанті реалізації застосовують метод імпрегнації первинним змочуванням (просочення при початковому зволоженні). При цьому фосфор вводять просоченням обмеженою кількістю вологи, що контактує з каталізатором. Цей метод відомий також під назвою "суха імпрегнація".

Первинне змочування (початкове зволоження) (IW), або імпрегнація первинним змочуванням (просочення при початковому зволоженні) (IW1) - це загальнозастосовна технологія синтезу гетерогенних каталізаторів. Як правило, прекурсор (фосфоромісткі з'єднання) розчиняють у водному або органічному розчині. Об'єм розчину, використовуваного для розчинення прекурсора, значно близький до об'єму пір прекурсора каталізатора, що включає зв'язувальне і цеоліт. Потім, розчин, що містить прекурсор, додають до початкової композиції каталізатора. За рахунок капілярної дії розчин всмоктується в пори. Після цього каталізатор може бути висушений і прожарений для видалення летючих компонентів розчину і осадження фосфору на поверхні каталізатора.

Перед імпрегнацією порція може бути просушена або прожарена. Імпрегнація може проходити при кімнатній або підвищеній температурі.

Як правило, що поглинає здатність визначають шляхом просочення водою висушеного екструдованого цеоліту до повного намокання. Зважуючи цеоліт перед і після просочення (імпрегнації), визначають поглинаючу здатність:

$$\text{Абсорбційна здатність (\%)} = \frac{\text{Відносна імпрегнація} - \text{суха вага}}{\text{суха вага}} \cdot 100$$

На практиці для імпрегнації використовують розчин H_3PO_4 .

Переважно, для імпрегнування застосовують суміш H_3PO_4 з її амонієвими солями, забезпечуючи показник pH водного розчину вище 2,0.

При реалізації джерелами фосфору служать в значній мірі вільні від металу компоненти, наприклад H_3PO_4 , фосфати амонія або органічні сполуки фосфору. "В значній мірі вільний від металу" означає, що присутня частка металу ніяк не перешкоджає введенню Р. Така присутність може складати, допустимий, менше 1000 вміст.

Вміст фосфору в каталізаторі може знаходитися в діапазоні від 0,5 до 30 мас.%, переважно - від 0,5 до 9 мас.%.

При реалізації крок фосфатування здійснюють перед або одночасно з введенням металу.

Що стосується кроку f), вводиться можуть один або більше металів. Метали, що вводяться, вибирають серед лужноземельних або рідкоземельних металів. Один або більш лужноземельних або рідкоземельних металів М вибирають, переважно, з Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. Переважно, М - лужноземельний метал. Найпереважніше, М - Ca. Зокрема, у разі Р-модифікації шляхом обробки паром і вилуговування М може бути рідкоземельним металом, таким як La і Ce. Метал вносять, переважно, в розчинний формі.

Компонент, що М-місткий, переважно, є органічною сполукою, сіллю, гідроокисом або оксидом. При контакті з молекулярним ситом таке з'єднання, переважно, знаходиться в розчиненій формі. Можливий варіант, при якому розчин з'єднання, що М-місткого, готують після його контакту з молекулярним ситом.

З'єднання, що М-місткі, можуть бути сульфатами, форміатами, нітратами, ацетатами, галоїдами, оксигалоїди, борат, карбонати, гідроокиси, оксиди і їх суміші. Сюди ж можна включити вуглекислий кальцій.

Погано розчинні у воді з'єднання, що М-місткі, можуть бути розріджені з отриманням добре розчинної композиції за допомогою нагріву і/або зміни pH-фактора розчину за рахунок внесення фосфорної, оцетової або азотної кислоти або відповідних ним солей амонія.

Що стосується кроку g), процедура промивки може бути проілюстрована. Відповідно до даного винаходу каталізатор промивають водою в течію від 0,1 до 48 годин, переважно, в течію від 0,5 до 36 годин і найпереважніше - приблизно від 1 до 24 годин. Температура води складала приблизно між 20 °C і 180 °C, переважно - між 20 °C і 100 °C і найпереважніше - між 25 °C і 60 °C. Наприклад, температура води може бути біля 30 °C. Після промивки водою каталізатор може бути просушений при > 60 °C. По розсуду вода може містити, щонайменше, одна

розчинена тверда речовина, вибрана з групи, куди входять хлорид амонія, фосфат амонія, сульфат амонія, ацетат амонія, карбонат амонія, нітрат амонія і суміші з них.

Що стосується кроку h), кальцинування виконують в атмосфері повітря або інертного газу, як правило, при температурі від 350 до 900 °C в течію від 1 до 48 годин. Додатково повітря або інертний газ можуть містити пару в концентрації від 10 до 90 об. %.

Що стосується кроку i), він може бути здійснений при температурах в діапазоні 420-870 °C, переважно, в діапазоні 480-870 °C, переважно - від 625 до 870 °C, переважніше - при 700-800 °C, і найпереважніше - в інтервалі від 720 до 800 °C. Можливий варіант, при якому цей крок виконують при 420, - 600 °C, переважно - при 420-580 °C. Парціальний водяний тиск може складати від 13 до 100 кПа. Пароподібна атмосфера, переважно, включає від 5 до 100 про. % пара із змістом від 0 до 95 про. % газу, переважно, азоту або повітря. Тривалість обробки паром складає, в цілому, від 0,01 до 200 годин, переважно - від 0,05 до 50 годин, переважно - 0,1 години, переважно - від 0,1 до 50 годин, переважніше - від 0,5 до 50 годин і найпереважніше - від 1 до 50 годин.

У вказаному першому варіанті реалізації перший технологічний процес може характеризуватися одночасно двома або більш особливостями: з, щонайменше, двох обробок паром на кроці d) і на кроці а) одна є обов'язковою, введення Р виконують сухою імпрегнацією або парофазним хімічним осадженням, на кроці f) довільно може бути введений метал, переважно - кальцій.

У вказаному першому варіанті реалізації другий технологічний процес може характеризуватися одночасно двома або більш особливостями: з, щонайменше, двох обробок паром на кроці d) і на кроці а) одна є обов'язковою, на кроці f) довільно може бути введений метал, переважно - кальцій, на кроці i) рівень інтенсивності обробки паром (X) складає, щонайменше, близько 2.

Вказана вище "інтенсивність парової обробки (X)" є критично важливим вимірюваним показником технологічних умов на кроці d) реалізації даного винаходу.

"Біля" означає небагато менше 2. Згідно даному нижче поясненню "рівень інтенсивності" відображає умови обробки паром для "деалюмінізації".

Річ у тому, що результати пропарювання залежать як від природи каталізатора (тип цеоліту, тип зв'язувального, співвідношення Si/Al, величина кристалів, кристалічність, дефекти структури, присутність оклюдованих (поглинених) забруднювачів і тому подібне), так і від режиму обробки. Якщо враховувати перераховані параметри, зрозуміло, що мінімальна інтенсивність (жорсткість) парообработки не є абсолютною величиною, вона може варіюватися від каталізатора до каталізатора. Досвідчений фахівець може легко задати необхідний мінімум інтенсивності. На практиці в ході обробки можна здійснювати регулювання, допустимий, за рахунок збільшення тривалості або підвищення температури процесу.

Критичними параметрами при обробці паром є, в основному, парціальний тиск пари, температура і тривалість. Якщо об'єкти обробки мають схожу [стехіометричну] природу, впливаюча дія надає тільки ступінь "інтенсивності парової обробки".

Парова або гідротермічна обробка цеоліту при температурі вище 500 °C веде до деалюмінізації каркаса. Ступінь деалюмінізації вимірюють за допомогою ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR спектроскопії, вимірюванням кислотності (по ТПД NH_3) або за допомогою будь-яких інших методик, добре відомих на вже існуючому рівні техніки. Інтенсивність деалюмінізації визначається, головним чином, перерахованими вище параметрами, а саме - парціальним тиском пари, температурою і тривалістю обробки.

Таким чином, "інтенсивність парової обробки (X)" визначають як відношення інтенсивності деалюмінізації в експериментальних умовах до деалюмінізації в стандартних умовах.

За стандартні умови для даного винаходу прийнято пропарювання при 600 °C і 100 %-ної концентрації пари при атмосферному тиску протягом 2 години.

Швидкість (інтенсивність) деалюмінізації (V) для каталізатора відповідно до даного винаходу розраховується по рівнянню:

$$V = \text{Const} \times P(\text{H}_2\text{O})^{1,5} \times t_{\text{st}} / \text{EXP}(-0,03 \times T_{\text{st}}),$$

де $P(\text{H}_2\text{O})$ - парціальний тиск пари ($P/P_{\text{атм.}}$); T_{st} - температура пропарювання в °C; t_{st} - час в годиннику (тривалість) обробки, і ч знак пропорційності.

X (інтенсивність парової обробки) = $\text{Вексперім}_{\text{ум}} / \text{Встанд}_{\text{ум}}$.

Це рівняння вірне в інтервалі температур пропарювання від 500 °C до 760 °C. Таким чином, необхідний рівень інтенсивності парової обробки може бути досягнутий навіть при нижчих температурах в порівнянні із стандартними умовами за рахунок збільшення часу пропарювання. Температура 625 °C забезпечує приблизно в 2 рази велику інтенсивність парообработки в порівнянні із стандартними умовами при однаковому парціальному тиску пари і рівній

тривалості процедури. Якщо температура на кроці урівноваження перевищує 760 °С (поза діапазоном), тривалість обробки паром складає, щонайменше, 0,1 ч., а парціальний тиск пари - щонайменше - 0,01 бару.

У першому варіанті реалізації друга версія процесу на кроці [i] приведення в рівновагу передбачає температурний режим, переважно, в діапазоні 625-870 °С, переважно - від 625 до 870 °С, переважніше - від 700 до 800 °С, і ще переважніше - в діапазоні від 720 до 800 °С.

Далі розглянуті кроки другого варіанту реалізації способу приготування каталізатора відповідно до винаходу, де в цеоліт вводять фосфор (Р), і Р-модифікований цеоліт змішують з зв'язувальним, після чого формують каталізатор.

Крок а) аналогічний такому ж кроку першого варіанту реалізації. Що стосується іонного обміну на кроці а), його метою, переважно, є отримання - до взаємодії з фосфатуючим агентом - цеолітового молекулярного сита по заданій формулі, включаючи інертне зв'язувальне із змістом менше 1000 вмісту луку і лужноземельних металів, Na, K, Fe, а також менше 200 млн. дол. відновлювально-окислювальних і інертних елементів, таких як Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, пермалой, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. Це можна досягти за допомогою відомого в техніці додаткового кроку зворотного іонообміну. Крок іонного обміну виконують перед обробкою паром на кроці b), якщо такий виконується.

Що стосується обробки паром на кроці b), вона аналогічна кроку d) першого варіанту реалізації.

Що стосується введення фосфору на кроці з), воно подібно до процедури введення Р вже описаного кроку е) першого варіанту реалізації, окрім відсутності матеріалу зв'язувального.

Що стосується кроку d) і кроку е), включаючи пропорції цеоліту і зв'язувального, вони подібні до вже описаного кроку b) першого варіанту реалізації, за винятком того, що [в даному випадку] цеоліт вже Р-модифікований.

При формуванні каталізатора (зв'язувальне + цеоліт) об'єм пори складає між 30 Е і 1000 Е, щонайменше, в 0,25 куб. см/г, переважно - між 0,25 і 1 куб. см/г, переважно, щонайменше, 0,26 куб. см/г, найпреважніше - між 0,27-0,92 куб. см/г. "Куб. см" означає см³.

Що стосується кроків f) - i), вони аналогічні першому варіанту реалізації.

У вказаному другому варіанті реалізації перший технологічний процес може характеризуватися одночасно двома або більш особливостями: обробка паром, вказана на кроці b) обов'язкова, введення Р виконують сухою імпрегнацією або парофазним хімічним осадженням, на кроці f) довільно може бути введений метал, переважно - кальцій.

У вказаному другому варіанті реалізації другий технологічний процес може характеризуватися одночасно двома або більш особливостями: обробка паром, вказана на кроці b) обов'язкова, на кроці f) довільно може бути введений метал, переважно - кальцій, на кроці i) рівень інтенсивності обробки паром (Х) складає, щонайменше, близько 2. У другому варіанті реалізації друга версія процесу на кроці приведення в рівновагу передбачає температурний режим, переважно, в діапазоні 625-870 °С, переважно - від 625 до 870 °С, переважніше - від 700 до 800 °С, і ще переважніше - в діапазоні від 720 до 800 °С.

Що стосується процесу дегідратації при конвертації спиртів в олефіни, він був описаний в безлічі патентних заявок. До них можна віднести WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 і WO 2009/098269, зміст яких включений в справжню заявку. Для процесу може бути повернутий будь-який спирт, придатний для дегідратації у відповідний олефін. Переважно, спирт має два або більш за атоми вуглецю. Відповідний олефін матиме ту ж кількість атомів вуглецю, що і спирт. Застосовні спирти, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю. Вимогам винаходу задовольняють етанол, пропанол, бутанол і феніланол.

Що стосується крекінгу олефінів, Даний винахід, визначаючи конкретно, відноситься до способу крекінгу багатого олефінами вуглеводневої сировини, що дає вихід переважно легких олефінів. Так, початкові олефінові матеріали, що поступають з підприємств нафтопереробки або нафтохімії, можуть бути вибірково конвертовані з перерозподілу змісту олефінів в ефлюенті. Сказаний крекінг багатого олефінами сировини далі, в описі і у формулі, часто іменуватиметься "процесом крекінгу олефінів" (ПКО / ОСР). Відповідно до даного винаходу вуглеводнева сировина, що містить один або більш олефінов, поступає в реактор ПКО (/ОСР) для розщеплювання олефінів у вуглеводневому потоці на більш легіні олефіни і, вибірково, з виходом пропілену. Сировина і ефлюент переважно мають в значній мірі однаковий склад олефінів по масі. Як правило, зміст олефінів в ефлюенті знаходиться в межах ± 15 мас.%, переважно - ± 10 мас.% олефінів, що містяться в початковому матеріалі. Потік початкових вуглеводневих матеріалів може включати будь-які види олефінів. Сировина, що включає від 10 до 100 мас.% олефінів, може подаватися нерозбавленим або розбавленим розчинником, що містить неолефіновий вуглеводень. Зокрема, олефіни сировина, що містить, може бути

сумішшю вуглеводнів, що включає нормальні і розгалужені олефіни з кількістю атомів вуглецю в діапазоні від C4 до C10, переважно - від C4 до C6, довільно в суміші нормальних і розгалужених парафінів і/або ароматичних вуглеводнів - в діапазоні C4-C10. В основному, потік, що містить олефіни, має точку кипіння від біля -15 до біля 180 °C. Вказаний процес ПКО (/PCO) відомий як

такий. Він був описаний в патентах EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135, EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 і EP 1363983, зміст яких включений в даний винахід.

Що стосується перетворення МТО (метанолу в олефіни), в результаті цього процесу утворюються легкі олефіни, такі як етилен і пропилен, а також важкі вуглеводні, такі як бутени.

МТО є процесом конверсії метанолу або диметилового ефіру за допомогою контакту з молекулярним ситом, яке може бути Р-модифікованим цеолітом.

Що стосується алкілування ароматичних з'єднань з олефінами і спиртами, в результаті його утворюються параксилол, етилбензоли і кумол. Алкілування ароматичних вуглеводнів, наприклад, метилування толуолу, як відомо, відбувається за участю кислотного каталізатора, зокрема, цеолітового каталізатора або каталізатора цеолітового типу. Для цього, зокрема, застосовують цеоліт типу ZSM-5, цеоліт Бета і алюмосилікатнофосфатні (SAPO) каталізатори.

Кваліфікований фахівець розуміє також, що олефіни, отримані способом дегідратації по даному винаходу, наприклад, здатні до полімеризації. Якщо олефін -етилен, він може бути, наприклад, полімеризований в поліетилені, димеризований в бутен, потім ізомеризований в ізобутен, який, реагуючи з етанолом, утворює ЕТБЕ (етил-трет-бутиловий ефір), димеризован в бутан з подальшою взаємодією з етиленом через реакцію обміну з утворенням пропілену; перетворений в пропилен за допомогою металевого, кислотного або біфункціонального каталізатора, використаний для алкілування бензолу з утворенням етилбензолу, димеризований в 1-бутен, тримеризований в 1-гексен або тетрамеризований в 1-октен, після чого названі сомомери альфа-олефінів далі реагують з етиленом, утворюючи поліетилен, димеризований в 1-бутен, що ізомеризується в 2-бутен, який далі, взаємодіючи з етиленом, в процесі реакції обміну перетвориться в пропілен, який, у свою чергу, здібний до полімеризації в поліпропілен, перетворений в етиленоксид і етилгліколі, або перетворений в хлористий вініл. Даний винахід відноситься також до вищеназваних поліетиленам, поліпропілену, пропілену, бутену, гексану, октену, ізобутену, ЕТБЕ, хлористому вінілу, етиленоксиду і етилгліколю.

Коли олефін - пропілен, він може бути, наприклад, полімеризований з утворенням поліпропілену, використаний для алкілування ароматичних вуглеводнів і т.д.

і так далі.

Приклади

ПРИКЛАД 1

Зразок цеоліту ZSM-5 (Si/Al=12) у формі NH₄ (зміст Na-250 млн. дол., синтезований без шаблону) змішували з діоксидом кремнію як зв'язувальне у співвідношенні 80:20 з подальшим введенням присадок, поліпшуючих екструзію і формування. Кінцевий вміст Na в каталізаторі склав 320 млн. дол.

Екструдований зразок сушили 2 г. при 140 °C, прожарювали 2 г. при 600 °C з подальшою обробкою парою при 625 °C протягом 2 ч. при 50 %-ой концентрації пари (інтенсивність парової обробки 0,75). Зразок надалі позначений як зразок А.

287 г обробленого водяною парою твердої речовини (зразок А) просочували методом первинного змочування водним розчином, що містить 27,08 г фосфорної кислоти. Просочену тверду речовину сушили протягом 16 ч. при 110 °C.

Потім, фосфатований зразок просочували первинним змочуванням розчином азотнокислого кальцію, отриманого розчиненням 7,18 г карбонату кальцію. Просочену тверду речовину сушили протягом 16 г. при 110 °C.

Отриманий каталізатор, що містить близько 2,6 мас.% фосфору і 0,8 % кальцію пропарювали 1 г. при 750 °C і 100 %-ної насиченості пари (інтенсивність парової обробки 45). Далі зразок буде позначений як зразок В.

На фіг. 1 в спектрограмі ²⁷Al MAS NMR фосфатованого зразка В видно виражений пік інтенсивного резонансу на 39 млн. дол., що відображає фазу ALPO. Координати цього сигналу сильно відрізняються від внекаркасної алюмінієвої фази, спостережуваної у обробленого водяною парою зразка (сигнали 30 і 2 млн. дол.). Той факт, що використовували матеріал зв'язувального вільний від алюмінію, наочно демонструє формування цеоліту, що AlPO-місткого. Ділянка сигналу між 35 і 45 млн. дол. містить приблизно 45 % всіх видів Al в спектрі зразка В.

Спектри MAS NMR вимірювали після дегідратації цеоліту. Перед вимірюваннями спектрів ²⁷Al MAS NMR всі зразки повністю гідратували в екзикаторі за допомогою насиченого розчину

NH₄NO₃ протягом 24 г. для максимально можливого усунення помилок розпізнавання різновидів Al через асиметричність їх оточення. Після дегідратації зразок міг бути безпосередньо перенесений в стандартний ротор ЯМР і ізольований від зіткнення з повітрям або вологою.

5 (Дегідратація етанолу)

Випробування каталізатора проводили з 1 мл грануляту (каталізатор В, 35-45 осередків), який завантажували в трубчастий реактор з внутрішнім діаметром 11 мм. Суміш з 25 мас.% ЕТОН і 75 мас.% Н₂О вводили у взаємодію з каталізатором, описаним в прикладі І, в реакторі з нерухомим шаром каталізатора при 380 °С, WHSV (об'ємна швидкість подачі продукту на одиницю ваги каталізатора на годину) = 7 ч.⁻¹ Р = 2 бара. Результати надані в таблиці 1 нижче. Числові значення виражають вагові відсотки за змістом вуглецю.

Таблиця 1

Зразок	В
Р (бар)	2
Т (°С)	380
WHSV (ч. ⁻¹)	7
конверсія ЕТОН (мас% СН ₂)	99.9
DEE	0.0
Ацетальдегід	0.16
ЕТОН	0.1
Вихід по С (мас% СН ₂)	
СН ₄	0.00
С ₂	0.08
С ₂ =	98.7
С ₃ =	0.2
С ₄ = олефін	0.6
Невідомо	0.12
Селективність по С (мас% СН ₂)	
С ₂ =	98.8
чистота фракції С ₂ (%)	99.92

ПРИКЛАД 2

Зразок цеоліту ZSM-5 (Si/Al=12) у формі NH₄ (зміст Na-250 млн. дол., синтезований без шаблону), змішували з зв'язувальним, включає діоксид кремнію і каолін, у співвідношенні 70:10:20 з подальшим введенням присадок, поліпшувочих екструзію і формування.

Екструдований зразок сушили 2 години при 140 °С, прожарювали 10 ч. при 600 °С з подальшою обробкою парою при 550 °С протягом 6 ч. при 100 %-ной насиченості пари. Далі зразок буде позначений як зразок С.

Оброблену водяною парою тверду речовину (зразок С) просочували за допомогою первинного змочування водним розчином фосфорної кислоти з розрахунку внесення до каталізатора близько 3 мас.% фосфору. Просочену тверду речовину сушили протягом 16 г.

Потім, фосфатований зразок просочували методом первинного змочування розчином азотнокислого кальцію, отриманого розчиненням вуглекислого кальцію для введення 1 мас% кальцію в тверду речовину. Просочену тверду речовину сушили протягом 16 г.

Приготований каталізатор із змістом 2,94 мас.% фосфору і 0,8 % кальцію обробляли 2 г. парою при 750 °С і 100 %-ній насиченості пари (інтенсивність парової обробки 90). Далі зразок буде позначений як зразок D.

На фіг. 2 спостерігається відносно різкий і інтенсивний резонанс зразка D на 39 млн. дол., що відображає фазу ALPO.

Продуктивність каталізатора

Випробування каталізатора проводили з 0,8 г грануляту (каталізатор В, 35-45 осередків), який завантажували в трубчастий реактор. Сировина, що містить, в основному, нециклічні олефіні С₄ (~60 %), піддавали каталітичному крекінгу у присутності каталізатора в реакторі з нерухомим шаром каталізатора при T_{in}-550 °С, WHSV=16 h⁻¹, Р=1,5 бару. Результати відображені в таблиці 2 нижче. Числові значення в таблиці 2 є показниками середньої продуктивності каталізатора протягом 1-10 годин безперервної взаємодії з потоком у вагових відсотках за змістом вуглецю.

Приведені нижче дані наочно відображають хорошу крекінгуючу активність і високу селективність Р-цеоліта (зразка D) в процесі конверсії олефінів С₄ в пропілен і етилен.

Таблиця 2

Зразок	D
P (бар)	1.5
Tin (°C)	550
WHSV (h ⁻¹)	16
конверсія олефінів C4 %	65.4
Чистота фракції C3 %	94.9
Вихід по C %	
Метан	0.07
Ароматичне у.в.	1.2
Пропан	1.0
Етилен	3.5
Пропілен	19.5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Каталізатор, що включає модифікований фосфором цеоліт, що має ALPO-структуру, який **відрізняється** тим, що
 - каталізатор має в своєму складі P-модифікований цеоліт і зв'язувальне,
 - цеоліт містить в своїй структурі щонайменше одне десятичленне кільце,
 - каталізатор включає один або більш металів, вибраний з лужноземельних або рідкоземельних металів,
 - ALPO-структуру ідентифікують по сигналу між 35-45 млн. дол. в спектрі ²⁷Al MAS NMR.
2. Каталізатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що цеоліт вибирають із структур MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.
3. Каталізатор за п. 2, який **відрізняється** тим, що використовують цеоліт ZSM-5, що має атомне відношення Si/Al в діапазоні від 11 до 30 і отриманий без прямого введення органічного темплату.
4. Каталізатор за п. 2, який **відрізняється** тим, що в ньому використаний цеоліт MF1, що має атомне відношення Si/Al в діапазоні від 30 до 200.
5. Каталізатор за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що вміст фосфору в каталізаторі складає від 0,5 до 30 мас. %, переважно від 0,5 до 9 мас. %.
6. Каталізатор за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що метал є лужноземельним або рідкоземельним металом M, переважно вибраним з групи: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.
7. Каталізатор за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що його структура "зв'язувальне+цеоліт" має об'єм пор в діапазоні між 30 Å і 1000 Å щонайменше при 0,25 куб. см/г.
8. Каталізатор за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що згадуваний вище зв'язувальний матеріал значною мірою вільний від оксиду алюмінію або алюмінієвих солей, переважно, де більша частини атомів Al у фазі AlPO₄ походить від цеоліту або від інших складових зв'язувального матеріалу, переважно, де інші складові зв'язувального матеріалу є глинами.
9. Спосіб дегідратації спиртів з конвертацією щонайменше вибраного спирту у відповідний олефін з рівним спирту числом атомів вуглецю, який **відрізняється** тим, що його ведуть у присутності каталізатора за будь-яким з пп. 1-7.
10. Спосіб крекінгу олефінів, метанолу або диметилового ефіру з отриманням більш легких олефінів, який **відрізняється** тим, що його ведуть у присутності каталізатора за будь-яким з пп. 1-7.
11. Спосіб алкілювання ароматичних вуглеводнів спиртами або олефінами у присутності каталізатора за будь-яким з пп. 1-7.
12. Спосіб отримання каталізатора, що містить модифікований фосфором цеоліт за будь-яким з пп. 1-7, що включає наступні кроки у вказаній послідовності:
 - а) узяти цеоліт, в структуру якого входить хоч би одне десятичленне кільце;
 - б) змішати цеоліт, вказаний в кроці а), як мінімум, з одним зі зв'язувальних компонентів і структуронапрямних агентів, після чого сформувати суміш;
 - в) ввести в каталізатор щонайменше 0,1 мас. % фосфору;
 - г) ввести метал, вибраний з лужноземельних або рідкоземельних металів,

i) обробити каталізатор парою - крок, званий також приведенням в рівноважний стан.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що щонайменше одну обробку парою після кроку а) або після кроку б) виконують обов'язково, Р вводять сухою імпрегнацією або парофазним хімічним осадженням, і метал вводять після кроку е).

5 14. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що щонайменше одну обробку парою після кроку а) або після кроку б) виконують обов'язково, метал вводять після кроку е), на кроці і) рівень інтенсивності обробки парою (X) складає щонайменше близько 2.

15. Спосіб по п. 12, який **відрізняється** тим, що крок е) виконують після кроку а) і перед кроком б), отриману суміш формують після кроку б).

10 16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що обробку парою після кроку а) виконують обов'язково, Р вводять сухою імпрегнацією або парофазним хімічним осадженням, метал вводять після кроку б).

17. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що обробку парою після кроку а) виконують обов'язково, метал вводять після кроку b), на кроці і) рівень інтенсивності обробки парою (X) складає щонайменше близько 2.

18. Спосіб за будь-яким з пп. 13, 14, 16 та 17, який **відрізняється** тим, що як метал використовують кальцій.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 12-18, який **відрізняється** тим, що структура каталізатора "зв'язувальне+цеоліт" має об'єм пор в діапазоні між 30 Å і 1000 Å щонайменше при 0,25 куб. см/г.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 12-18, який **відрізняється** тим, що формований цеоліт (або молекулярне сито) після кроку b) містить менше 100 wppm натрію, переважно менше 100 wppm калію і переважно менше 500 wppm заліза.

25 21. Спосіб за будь-яким з пп. 12-18, який **відрізняється** тим, що формований цеоліт (або молекулярне сито) після кроку b) містить менше 1000 wrpt натрію, переважно менше 1000 wrpt калію і переважно менше 1000 wrpt заліза.

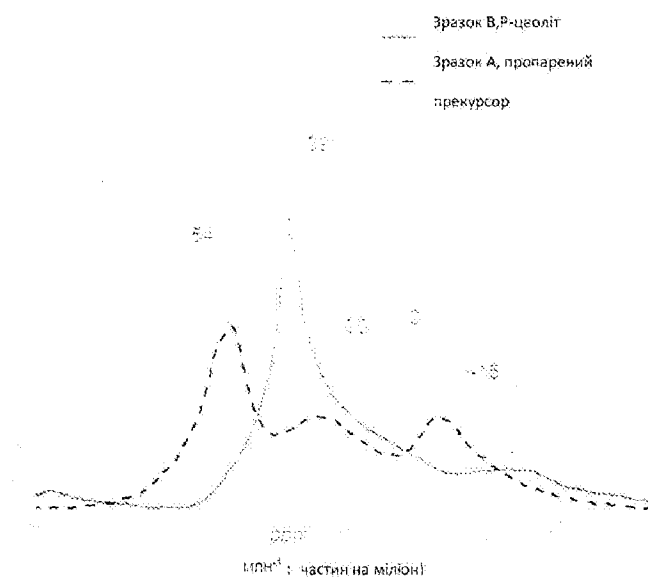
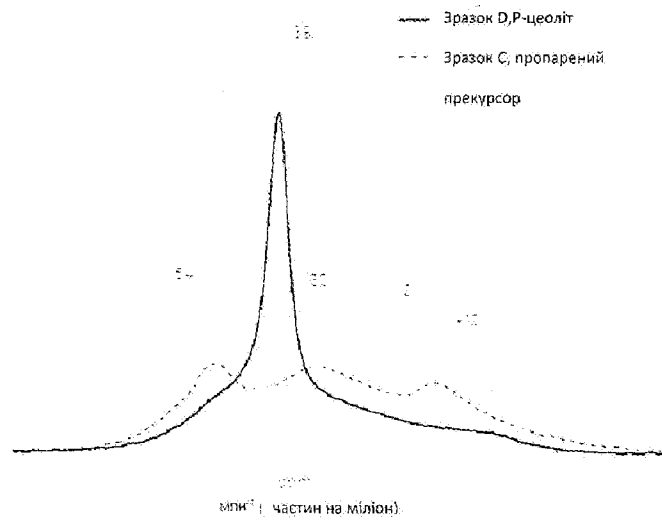


Fig. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601