

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **023019**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.04.29

(51) Int. Cl. **C07C 1/24 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201270694

(22) Дата подачи заявки
2011.01.25

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫЙ
ФОСФОРОМ ЦЕОЛИТ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ДЛЯ
ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТА**

(31) **10151507.0**

(56) **WO-A1-2009098262**

(32) **2010.01.25**

(33) **EP**

(43) **2012.12.28**

(86) **PCT/EP2011/050964**

(87) **WO 2011/089263 2011.07.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТОТАЛ РЕСЕРЧ ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ ФЕЛЮИ (BE)**

(72) Изобретатель:
**Нестеренко Николай (BE), Ван Донк
Сандер (FR), Мину Дельфин, Дат
Жан-Пьер (BE)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Изобретение представляет собой способ получения катализатора для превращения спирта в легкие олефины в процессе дегидратации, где указанный катализатор включает модифицированный фосфором цеолит, включающий следующие этапы: а) фосфоросодержащее соединение вводят в цеолит, включающий по меньшей мере одно десятичленное кольцо в структуре, б) модифицированный фосфором цеолит этапа а) смешивают, по меньшей мере, с компонентом, выбранным среди одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов, глин и формирующих добавок, б)* создают тело катализатора из смеси б), с) проводят кальцинирование.

B1

023019

023019

B1

Область настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора, включающего модифицированный фосфором цеолит, подлежащего применению в превращении спирта в легкие олефины в процессе дегидратации для превращения, по меньшей мере, спирта в соответствующий олефин, где указанный катализатор включает модифицированный фосфором цеолит. Олефины традиционно производят из нефтяного сырья путем процессов каталитического или парового крекинга. С помощью таких процессов крекинга, особенно парового крекинга, из множества углеводородного сырья производят легкий(ие) олефин(ы), такой как этилен и/или пропилен. Этилен и пропилен являются важными товарными нефтепродуктами, пригодными во множестве процессов для создания пластмасс и других химических соединений.

Ограниченная поставка и увеличивающаяся стоимость сырой нефти повлекли за собой поиск альтернативных способов производства углеводородных продуктов.

Олефины могут быть получены путем дегидратации соответствующего спирта. Этанол так же, как высшие спирты, такие как пропанол, бутанол, может быть получен путем ферментации углеводов. Биомасса, полученная из органического материала от живых организмов, является ведущим мировым возобновляемым источником энергии. Недавно были описаны новые направления для получения этанола и высших спиртов из синтез-газа.

Предпосылки настоящего изобретения

Известны катализаторы, включающие модифицированный фосфором цеолит (модифицированный фосфором цеолит также называют Р-цеолитом). Нижеследующие уровни техники описали различные способы для создания указанных катализаторов.

Документ США № 2006106270 относится к применению бифункциональной каталитической системы в зоне реакции синтеза углеводорода процесса превращения кислородсодержащего продукта в пропилен (ОТР), который выполняют при относительно высоких температурах, предпочтительно с паровым разбавителем и применением технологии реактора с движущимся слоем катализатора. Бифункциональная каталитическая система включает молекулярное сито, которое обладает бифункциональной способностью, диспергированное в фосфор-модифицированной матрице оксида алюминия, содержащей неустойчивые анионы фосфора и/или алюминия. Объясняется, что эффект гидротермальной стабилизации, который наблюдают при использовании этой фосфор-модифицированной матрицы оксида алюминия, обусловлен миграцией или дисперсией анионов фосфора и/или алюминия из этой матрицы в связанное молекулярное сито. Такие анионы затем пригодны к восстановлению, обжигу и/или стабилизации каркаса молекулярного сита по сравнению с хорошо известным механизмом деалюминирования деструкции или модификации каркаса молекулярного сита, что вызвано воздействием пара при температурах, соответствующих примененным в зоне реакции ОТР и в зоне регенерации.

Патент США 4356338 раскрывает способ для уменьшения каталитического коксования и продления срока службы пригодного катализатора путем предварительной обработки катализатора паром и/или фосфорсодержащим соединением. Предварительная обработка может быть выполнена пропитыванием катализатора или комбинации катализатор/связующее фосфорсодержащим соединением, чтобы внести туда примерно 4 вес.% фосфора, и преимущественно от приблизительно 2 до приблизительно 15 вес.% фосфора на основе веса матрицы катализатора или катализатор/связующее, подлежащей обработке.

Патент США 5231064 направлен на флюидизированный катализатор, включающий глину и цеолит, по меньшей мере один из которых обрабатывали фосфорсодержащим соединением, например дигидрофосфатом аммония или фосфорной кислотой, и который сушат распылением при низком pH, предпочтительно ниже чем приблизительно 3. Указанный катализатор, как полагают, преимущественно проявляет уменьшенное истирание.

Европейский патентный документ EP 511013 A2 обеспечивает усовершенствованный процесс для производства C2-C5 олефинов из высшего олефинового или парафинового сырья или смешанного сырья олефина и парафина. Согласно данному уровню техники углеводородные исходные материалы контактируют с особым катализатором ZSM-5 при повышенных температурах, высокой объемной скорости и низком парциальном давлении углеводорода для производства низших олефинов. Катализаторы обрабатывают паром перед применением в превращении углеводорода. Активный каталитический компонент представляет собой фосфорсодержащий ZSM-5, который имеет отношение поверхности Si/Al в диапазоне 20-60. Предпочтительно фосфор добавляют к образованному ZSM-5 путем пропитывания ZSM-5 соединением фосфора согласно процедурам, описанным, например, в патенте США 3972832. Менее предпочтительно соединение фосфора можно добавить к многокомпонентной смеси, из которой формируют катализатор. Соединение фосфора добавляют в количестве, достаточном для обеспечения конечной композиции ZSM-5, имеющей 0,1-10 вес.% фосфора, предпочтительно 1-3 вес.%.

Фосфорсодержащий ZSM-5 предпочтительно соединяют с известными связующими или матрицами, такими как диоксид кремния, каолин, кальцевый бентонит, оксид алюминия, алюминат кремния и подобные. ZSM-5, как правило, включает 1-50 вес.% каталитической композиции, предпочтительно 5-30 вес.% и наиболее предпочтительно 10-25 вес.%.

Европейский патентный документ EP 568913 A2 описывает способ получения катализатора на основе ZSM-5, приспособленного для применения в каталитическом превращении метанола или диметило-

вого эфира к легким олефинам, где способ включает следующие последовательные этапы:

смешивание цеолитового катализатора на основе ZSM-5 с золей диоксида кремния и раствором нитрат аммония;

перемешивание, прессование, сушка и кальцинирование смеси;

обмен модифицированного цеолита с раствором HCl при 70-90°C;

сушка и кальцинирование H-модифицированного цеолита;

пропитывание H-модифицированного цеолита фосфорной кислотой под пониженным давлением;

сушка и кальцинирование P-модифицированного цеолита;

пропитывание P-модифицированного цеолита раствором редкоземельных элементов под пониженным давлением;

сушка и кальцинирование P-модифицированного редкоземельными элементами цеолита;

гидротермальная обработка P-модифицированного редкоземельными элементами цеолита при 500-600°C с водяным паром;

кальцинирование модифицированного цеолита.

Международная заявка WO 03020667 относится к процессу создания олефина, в частности этилена и пропилена, из исходных кислородсодержащих материалов, включающему контакт кислородсодержащих исходных материалов по меньшей мере с двумя различными цеолитными катализаторами для формирования олефиновой композиции, где первый из цеолитных катализаторов содержит ZSM-5 молекулярное сито и второй из цеолитных катализаторов содержит цеолитное молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 и их смесей. ZSM-5 может быть немодифицированным, модифицированным фосфором, модифицированным паром, имеющим объем микропоры, уменьшенный не менее чем до 50% такого от ZSM-5, необработанного паром, или различными их смесями. Согласно одному варианту осуществления цеолит является модифицированным фосфорсодержащим соединением для контроля уменьшения объема поры. Альтернативно, цеолит обрабатывают паром, и соединение фосфора добавляют до или после обработки паром. Количество фосфора, как измерено на элементной основе, составляет от 0,05 до 20 вес.% и предпочтительно составляет от 1 до 10 вес.% на основе веса цеолитного молекулярного сита. Предпочтительно атомное отношение фосфора к каркасу алюминия (т.е. в цеолитном каркасе) составляет не более чем 4:1 и более предпочтительно от 2:1 до 4:1. Введение фосфорного модификатора в катализатор настоящего изобретения выполняют согласно одному варианту осуществления путем контакта цеолитного молекулярного сита либо самого, либо цеолита в комбинации со связующим с раствором соответствующего соединения фосфора. Твердый цеолит или цеолитный катализатор отделяют от раствора фосфора, высушивают и кальцинируют. В некоторых случаях добавленный фосфор превращают в его оксидную форму при таких же условиях. Контакт с фосфорсодержащим соединением, как правило, проводят при температуре от 25 до 125°C в течение от 15 мин до 20 ч. Концентрация фосфора в цеолите может составлять от 0,01 до 30 вес.%. Этот уровень техники раскрывает несоставленный P-ZSM-5.

Общий способ производства составленного P-цеолита, содержащего катализатор, заключается в пропитывании ранее предварительно составленного цеолита (например, цеолит + связующее) с добавлением к реакционной среде P-соединений или фосфора.

Большое количество патентов раскрывает рецепт для получения активной фазы (несоставленного фосфатированного цеолита) способами фосфатации цеолита и ее применение в превращении метанола. Некоторые из таких ссылок включают варианты дополнительного смешивания активной фазы со связующим. Однако активная фаза полезна как таковая в реакции. Допускают, что связующее исполняет роль только разбавителя, что не является нормальным случаем. Способ настоящего изобретения отличается от большого числа известных в области техники получения P-цеолита на основе активной фазы, из-за обращения к получению составленного катализатора и внедрения этапа фосфатации на первой стадии. Кроме того, фосфатация цеолита (формирование активной фазы) на первом этапе необязательно приводит к пригодному катализатору. С другой стороны, полный рецепт приводит к хорошему катализатору.

Катализатор, на который ссылаются в настоящем изобретении, включает цеолит и, по меньшей мере, компонент, выбранный среди одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов, глин и формирующих добавок. Соли металлов, связующее и глины могут также адсорбировать мешающий фосфор и даже конкурировать с цеолитом, предотвращая свойственную фосфатацию цеолита. Наличие следов металлов, адсорбирующих преимущественно фосфор, могли даже больше нарушить фосфатацию цеолита. Это часто приводит к неселективным катализаторам из-за плохой воспроизводимости и закупки пор связующим. Способ настоящего изобретения обеспечивает раствор для селективного фосфатирования цеолита, преодолевающий побочные эффекты наличия связующего, солей металлов или глин. Таким образом, настоящее изобретение раскрывает, что получение катализатора нуждается в фосфатации цеолита перед введением любых других компонентов, таких как связующее, металлы, глины и формирующие добавки. Такой способ гарантирует воспроизводимость получения, гидротермальную стабильность и хорошую производительность катализатора.

Краткое описание настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора для превращения, по меньшей мере, спирта в легкие олефины в процессе дегидратации, где указанный катализатор включает модифицированный фосфором цеолит, включающему следующие этапы в таком порядке:

а) фосфоросодержащее соединение вводят в цеолит, включающий по меньшей мере одно десяти-членное кольцо в структуре;

б) модифицированный фосфором цеолит этапа а) смешивают, по меньшей мере, с компонентом, выбранным среди одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редко-земельных металлов, глин и формирующих добавок;

б)* создают тело катализатора из смеси б);

с) проводят кальцинирование.

Преимущественно цеолит содержит менее чем 1000 wppm (част./млн по весу) натрия, менее чем 1000 wppm калия и менее чем 1000 wppm железа.

Преимущественно цеолит содержит менее чем 200 ppm (част./млн) щелочных и щелочно-земельных металлов.

Преимущественно величина соотношения Si/Al исходного цеолита составляет ниже 20. Преимущественно цеолит содержит менее чем 100 ppm окислительно-восстановительных и благородных элементов, таких как Zn, Cr, Ti, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re.

Источник фосфора преимущественно по сути является свободным от соединений металлов. Его преимущественно выбирают среди H_3PO_4 , фосфат аммония или органических Р-соединений.

Количество фосфора, введенное в цеолит на этапе а), может составлять от 0,5 до 30 вес.%, но предпочтительно от 0,5 до 9%.

Преимущественно молярное соотношение P/Al на этапе а) является выше чем 1 путем обеспечения избытка фосфатирующего средства.

Этапы составления б) и с) могут быть выполнены средствами сушки распылением, экструзии, масляной капли и т.д.

В конце этапа а) необязательно отделять Р-цеолит от реакционной среды, связующие, соли щелочно-земельных металлов, соли редкоземельных металлов, глины и формирующие добавки могут быть добавлены непосредственно в реакционную среду.

В предпочтительном варианте осуществления применяют связующее и глины с низким содержанием натрия.

Перед этапом фосфатации а) цеолит может быть подвергнут различным обработкам, включающим ионный обмен, обработку паром, кислотную обработку, пассивацию поверхности путем нанесения диоксида кремния и т.д.

В предпочтительном варианте осуществления содержание натрия в связующем и глинах составляет менее чем 5000 ppm натрия.

Предпочтительные структуры цеолита выбирают из MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS, ZSM-48.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 показывает изменение превращения этанола (полные прямоугольники) и выхода этилена (открытые ромбы) как функцию времени от потока. Катализатор А. Биоэтанол Surfin 96-400°C - 2 бар – WHSV(Этанол): 7 ч⁻¹.

Фиг. 2 показывает изменение превращения этанола (полные прямоугольники) и выхода этилена (открытые круги) как функцию времени от потока. Катализатор В. Биоэтанол Surfin 96, разбавленный 5 вес.% воды - 360°C - 2 бар - WHSV(Этанол): 7 ч⁻¹.

Подробное описание настоящего изобретения

Касаемо процесса дегидратации для превращения спирта в олефин, такой способ был описан во многих заявках на патенты. Можно упомянуть WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 и WO/2009/098269, содержание которых включено в настоящее изобретение. Спирт представляет собой любой спирт, предусматривающий, что его можно дегидратировать до соответствующего олефина. Как пример можно упомянуть спирты, которые имеют от 2 до 10 атомов углерода. Преимущественно настоящее изобретение представляет интерес относительно этанола, пропанола, бутанола и фенилэтанола.

Касаемо цеолита, содержащего по меньшей мере одно 10-членное кольцо в структуре, можно привести кристаллические силикаты. Как пример MFI (ZSM-5, силикалит-1, боралит С, TS-1), MEL (ZSM-11, силикалит-2, боралит D, TS-2, SSZ-46), FER (ферриерит, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, 5 ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Тета-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) и ZSM-48 семейство микропористых материалов, состоящих из кремния, алюминия, кислорода и необязательно бора.

Трехбуквенные обозначения "MFI" и "MEL", каждое, отражают особый тип кристаллической структуры силиката, как установлено структурной комиссией Международной ассоциации по цеолитам. Примеры кристаллического силиката MFI типа представляют собой искусственный цеолит ZSM-5 и силикалит и другой MFI тип кристаллических силикатов, известных в данной области. Примеры кристал-

лического силиката MEL семейства представляют собой цеолит ZSM-11 и другой MEL тип кристаллических силикатов, известных в данной области. Другими примерами являются Боралит D и силикалит-2, как описано Международной ассоциацией по цеолитам (Атлас типов структур цеолита, 1987, Баттерворт). Предпочтительные кристаллические силикаты имеют поры или каналы, определяемые кольцами с десятью атомами кислорода.

Кристаллические силикаты представляют собой микропористые кристаллические неорганические полимеры на основе каркаса тетраэдра XO_4 , связанные друг с другом путем распределения ионов кислорода, где X может быть трехвалентным (например, Al, B,...) или четырехвалентным (например, Ge, Si,...). Кристаллическую структуру кристаллического силиката определяют особым порядком, в котором сетка тетраэдральных единиц связана вместе. Размер поровых просветов кристаллического силиката определяют числом тетраэдральных единиц или, альтернативно, атомами кислорода, необходимыми для формирования пор и природы катионов, которые присутствуют в порах. Они обладают уникальной комбинацией следующих свойств: большой площадью внутренней поверхности; однообразными порами с одним или несколькими дискретными размерами; способностью к ионному обмену; хорошей термоустойчивостью и способностью адсорбировать органические соединения. Так как поры таких кристаллических силикатов подобны по размеру многим органическим молекулам практического интереса, они контролируют вход и выход реагентов и продуктов, приводя к особой селективности в каталитических реакциях. Кристаллические силикаты с MFI структурой обладают двунаправленной системой пересечения пор со следующими диаметрами пор: прямолинейный канал вдоль [010]: 0,53-0,56 нм и синусоидальный канал вдоль [100]: 0,51-0,55 нм. Кристаллические силикаты с MEL структурой обладают двунаправленной прямолинейной системой пересечения пор с прямолинейными каналами вдоль [100], имеющими диаметры пор 0,53-0,54 нм.

В особом варианте осуществления кристаллический силикат обрабатывают паром, чтобы удалить алюминий из каркаса кристаллического силиката перед фосфатацией. Паровую обработку проводят при повышенной температуре, предпочтительно в диапазоне от 425 до 870°C, более предпочтительно в диапазоне от 540 до 815°C и при давлении 1-5 бар и парциальном давлении воды от 13 до 200 кПа. Предпочтительно паровую обработку проводят в атмосфере, включающей от 5 до 100% пара. Паровая атмосфера предпочтительно содержит от 5 до 100 об.% пара с от 0 до 95 об.% инертного газа, предпочтительно азота. Более предпочтительная атмосфера включает 72 пара и 28 об.% азота, т.е. пар 72 кПа при давлении одной атмосферы. Паровую обработку предпочтительно осуществляют в течение периода от 1 до 200 ч, более предпочтительно от 20 до 100 ч. Как указано выше, паровая обработка имеет тенденцию уменьшать количество тетраэдрального алюминия в каркас кристаллического силиката путем образования оксида алюминия.

Дополнительно, если во время получения цеолита применяли фосфатированные щелочные или щелочно-земельные металлы, молекулярное сито могло быть подвергнуто этапу ионного обмена. Обычный ионный обмен совершают в водных растворах, применяя соли аммония или неорганических кислот.

Касаемо введения Р в цеолит, как пример указанный Р-модифицированный цеолит изготавливают путем процесса, включающего в таком порядке

введение Р;

отделение твердого вещества от жидкости, если имеется;

необязательный этап промывки или необязательный этап сушки, или необязательный этап сушки с последующим этапом промывки;

этап кальцинирования.

Факультативно контакт с фосфорсодержащим соединением проводят при температуре от 40 до 110°. Р может быть введен любыми способами или, как пример, согласно рецепту, описанному в патенте США 3911041.

Отделение жидкости от твердого вещества преимущественно осуществляют путем фильтрации при температуре между 0-90°C, центрифугирования при температуре между 0-90°C, выпаривания или равноценными.

Факультативно цеолит может быть высушен после отделения перед промывкой. Преимущественно указанную сушку осуществляют при температуре между 40-600°C, преимущественно в течение 1-10 ч. Такая сушка может проходить либо в статических условиях, либо в потоке газа. Можно применять воздух, азот или любые инертные газы.

Этап промывки может быть выполнен либо во время фильтрации (этап отделения) порцией холодной (<40°C) или теплой воды (>40 но <90°C), или твердое вещество может быть подвергнуто водному раствору (1 кг твердого вещества/4 л водного раствора) и обработано в условиях нагрева с обратным холодильником в течение 0,5-10 ч с последующим выпариванием или фильтрацией.

Согласно особому варианту осуществления модифицированный фосфором цеолит является изготовленным способом, включающим в таком порядке:

отбор цеолита;

обработку паром при температуре, изменяющейся в диапазоне от 400 до 870°C в течение 0,01-200 ч; необязательное выщелачивание с водным кислым раствором при условиях, эффективных для уда-

ления значительной части Al из цеолита;

введение Р с водным раствором, содержащим источник Р, при условиях, эффективных для введения преимущественно по меньшей мере 0,05 вес.% Р;

отделение твердого вещества от жидкости;

необязательный этап промывки или необязательный этап сушки, или необязательный этап сушки с последующим этапом промывки;

необязательный этап кальцинирования.

В этапе паровой обработки температура составляет предпочтительно от 420 до 870°C, более предпочтительно от 480 до 760°C. Давление является предпочтительно атмосферным давлением и парциальное давление воды может изменяться в диапазоне от 13 до 100 кПа. Паровая атмосфера предпочтительно содержит от 5 до 100 об.% пара с от 0 до 95 об.% инертного газа, предпочтительно азота. Паровую обработку предпочтительно осуществляют в течение периода от 0,01 до 200 ч, преимущественно от 0,05 до 200 ч, более предпочтительно от 0,05 до 50 ч. Паровая обработка обычно уменьшает количество тетраэдрального алюминия в каркасе кристаллического силиката путем образования оксида алюминия.

Выщелачивание можно осуществить с органической кислотой, такой как лимонная кислота, муравьиная кислота, щавелевая кислота, винная кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, малеиновая кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, фумаровая кислота, нитрилтрехуксусная кислота, гидроксипропантриуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, трихлоруксусная кислота, трифторуксусная кислота, или солью такой кислоты (например, натриевой солью) или смесью двух или более таких кислот или солей. Другие неорганические кислоты могут включать неорганическую кислоту, такую как азотная кислота, соляная кислота, метансерная кислота, фосфорная кислота, фосфиновая кислота, серная кислота или соль такой кислоты (например, натриевые или аммониевые соли) или смеси двух или более таких кислот или солей.

Остаточное Р-содержание откорректировано Р-концентрацией в водных кислых растворах, содержащих источник Р, условиями сушки и процедурой промывки, если таковые имеются. Этап сушки может быть предусмотрен между этапами фильтрации и промывки.

Касаемо этапа b) и связующего, то его выбирают, чтобы он был устойчивым к температуре и другим условиям, реализованным в процессах с применением катализатора. Связующее представляет собой неорганический материал, выбранный из диоксида кремния, силикатов металлов, оксидов металлов, таких как ZrO_2 , и/или металлов или гелей, включающих смеси диоксида кремния и оксидов металлов. Желательно обеспечить катализатор, имеющий хорошую прочность на раздавливание. Это вызвано тем, что в коммерческом применении желательно предотвращать, чтобы катализатор разрушался до порошкообразных материалов. Такие оксидные связующие обычно использовали только с целью повышения прочности катализатора на раздавливание. Особенно предпочтительное связующее для катализатора настоящего изобретения включает диоксид кремния. Относительные доли тонкоизмельченного материала кристаллического силиката и неорганической оксидной матрицы связующего могут значительно различаться.

Касаемо этапа b)*, в дополнение к улучшению прочностных свойств катализатора материал матрицы делает возможным связывание кристаллитного порошка молекулярного сита в большие частицы с размерами, пригодными для коммерческих каталитических процессов. Состав смеси b) может быть сформован в большое разнообразие форм, включающих экструдаты, сферы, шарики и подобные. Связующий материал часто, до некоторой степени, по природе является пористым и может быть, а может и не быть эффективным для способствования желаемому превращению метанола в легкие олефины. Материал матрицы также может способствовать превращению потока исходного материала и часто обеспечивает уменьшенную селективность к желаемому продукту или продуктам относительно катализатора.

Типы золь диоксида кремния, примененных для образования связанного катализатора для применения в процессе дегидратации спирта, являются коммерчески доступными как аквазоли или органозоли, содержащие диспергированные коллоидные частицы диоксида кремния. Например, силикат натрия можно применять как золь диоксида кремния. Иным образом, гель диоксида кремния, мореный или пирогенный диоксид кремния также можно применять, чтобы обеспечить связующее диоксида кремния в молекулярном сите катализатора. Кремниевая кислота представляет собой другой возможный источник диоксида кремния. Если желаемым является связующее оксида магния, то исходная взвесь будет содержать гидролизированный алкоголь магния. Если для получения катализатора применяют связующее циркония, то предпочтительный исходный кислотный золь представляет собой водный раствор ацетата циркония, который предпочтительно соединен с мочевиным гелеобразующим средством. Преимущественно связующее содержит низкое количество натрия, ниже 1000 ppm.

Касаемо глины, предпочтительным является факультативно добавлять глину к катализатору. Глину, как правило, добавляют к катализаторной взвеси перед смешиванием молекулярного сита и связующего, и полученную взвесь смешивают и сушат распылением. Глины, которые применяют в таком процессе для образования затвердевшего продукта, включают, но без ограничения, каолин, каолинит, монтмориллонит, сапонит, бентонит, аттапулгит и галлуазит. Глины способствуют прочности как связующее, улучшая свойства устойчивости на истирание частиц катализатора, и глины в комбинации со связующи-

ми способствуют затверждению частиц. Глины при этом берутся как малые частицы и имеют более высокую плотность, так что, когда соединены с молекулярным ситом и связующим, обеспечивают более плотные частицы, передавая желательную характеристику более высокой плотности.

Касаемо солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов, металлы представляют собой преимущественно Ca, Mg, Sr, Ce, La или их комбинации.

Касаемо количественного отношения Р-цеолита, одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов, глин и формующих добавок, преимущественно количественное отношение Р-цеолита составляет от 5 до 95 вес.% катализатора. Катализатор включает Р-цеолит и, по меньшей мере, компонент, выбранный среди одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов, глин и формующих добавок. Количество Р-модифицированного цеолита, которое содержится в катализаторе, изменяется в диапазоне более преимущественно от 15 до 90 вес.% от всего катализатора, предпочтительно от 20 до 70 вес.% от катализатора. При добавлении глины, глина образует между приблизительно 10 и приблизительно 80 вес.% высушенного каталитического продукта. Концентрация солей щелочно-земельных металлов и солей редкоземельных металлов может быть от 0,1 до 15 вес.% катализатора на металлической основе (Me). Преимущественно молярное соотношение (Al+Me)/P в катализаторе изменяется в диапазоне от 0,5 до 3, где Me является щелочным или редкоземельным.

В смешивании Р-цеолита, по меньшей мере, с компонентом, выбранным среди одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов и глин, катализатор может быть составлен в гранулы, экструдирован в другие формы или сформирован в сферы или порошок, высушенный распылением. Обычно все составляющие смешивают вместе путем процесса смешивания. Как пример, в таком процессе связующее, например диоксид кремния, в форме геля смешивают с Р-цеолитом и получившуюся смесь экструдировать в желаемую форму, например цилиндрические или многолепестковые заготовки. Сферические формы могут быть изготовлены в ротационных грануляторах или путем технологии масляной капли. Малые сферы дополнительно могут быть изготовлены путем сушки распылением каталитической суспензии.

После этого катализатор кальцинируют в воздухе или инертном газе, обычно при температуре от 350 до 900°C в течение периода от 1 до 48 ч. Факультативно воздух или инертный газ могут содержать пар в концентрации от 10 до 90 об.%.

Специалист в данной области также определит, что олефины, изготовленные путем процесса дегидратации настоящего изобретения, могут быть, как пример, полимеризованными. Если олефин представляет собой этилен, он может быть, как пример,

полимеризованным для формирования полиэтиленов,

димеризованным до бутена, а затем изомеризованным до изобутена, указанный изобутен реагирует с этанолом для получения ЕТВЕ,

димеризованным до 1-бутена, тримеризованным до 1-гексена или тетрамеризованным до 1-октена, указанные сомомеры альфа-олефинов дополнительно реагируют с этиленом для получения полиэтилена

димеризованным до 1-бутена, указанный 1-бутен является изомеризованным до 2-бутена и указанный 2-бутен дополнительно превращен с этиленом путем реакции обмена в пропилен и указанный пропилен может быть полимеризован до полипропилена,

превращенным до этиленоксида и гликоля или

превращенным до винилхлорида.

Настоящее изобретение относится также к указанным полиэтиленам, полипропилену, пропилену, бутену, гексану, октену, изобутену, ЕТВЕ, винилхлориду, этиленоксиду и гликолю.

Примеры

Труба реактора из нержавеющей стали имеет внутренний диаметр 11 мм. 10 мл катализатора в виде гранул зернистостью 35-45 загружают в трубчатый реактор. Свободный поровый объем до и после слоя катализатора наполняют 1 мм SiC гранулятами. Температурный профиль контролируют с помощью термопары, расположенной внутри реактора. Температуру реактора повышают со скоростью от 60°C/ч до 550°C под азотом, выдерживают 1 ч при 550°C и потом продувают азотом. Затем азот заменяют исходным материалом при указанных рабочих условиях.

Анализ продуктов выполняют путем применения газ-хроматографии в режиме on-line.

Биоэтанол Surfin 96.

В примерах ниже примененным биоэтанолом является биоэтанол Surfin 96, что означает этанол, произведенный путем ферментации, который подвергли различным этапам дистилляции и очистки так, чтобы получить биоэтанол высокой чистоты.

Характеристики биоэтанола Surfin 96, примененного в примерах ниже, собраны в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики биоэтанола Surfin 96

| | | Surfin 96 |
|------------------------|------------------------------|-----------|
| Общ. S | ppm | 0,2 |
| Общ. N | ppm | 0,5 |
| Основной летучий N | ppm | 1 |
| Na | мг/л | 0,5 |
| Ca | мг/л | 0,1 |
| Mn | мг/л | 0,1 |
| Fe | мг/л | 0,5 |
| Cu | мг/л | 0,2 |
| Zn | мг/л | 0,1 |
| Содержание спирта | об. % при 20°C | 96,1 |
| Общая кислотность | г/гектолитр уксусной кислоты | 0,8 |
| Эстеры | г/гектолитр | 0,1 |
| Ацетальдегид / ацеталь | г/гектолитр | 0,1 |

Пример 1. Катализатор А.

Катализатор представляет собой модифицированный фосфором цеолит (P-ZSM5), полученный согласно следующему рецепту. Образец цеолита ZSM-5 (Si/Al=13) в Н-форме обработали паром при 550°C в течение 6 ч в 100% H₂O. Затем 1270 г обработанного паром твердого вещества подвергли контакту с водным раствором, содержащим 241,3 г H₃PO₄ (85 вес.%), в течение 2 ч в условиях нагрева с обратным холодильником (4 мл/1 г цеолита). Затем ввели 69,9 г CaCO₃. Затем раствор высушили путем выпаривания в течение 3 дней при 80°C. 750 г высушенного образца экструдировали с 401,5 г коллоидного диоксида кремния (Bindzil, 34 вес.% SiO₂, 200 ppm Na) и 0,01 вес.% экструзионных добавок. Экструдированное твердое вещество сушили при 110°C в течение 16 ч и кальцинировали при 600°C в течение 10 ч. Затем катализатор уравнивали 2 ч при 600°C под паром.

Образец в дальнейшем обозначили как катализатор А.

Дегидратация этанола с применением катализатора А.

В этом примере смесь 95 вес.% этанола Surfin 96 и 5 вес.% воды обработали на катализаторе А при следующих условиях дегидратации: давление на выходе 2 бар, объемная скорость, отнесенная к сырому этанолу, 7 ч⁻¹, нисходящий поток, температура на входе 400°C. Фиг. 1 показывает изменение превращения этанола (полные точки) и выхода этилена (открытые точки) как функцию времени от потока.

Таблица 2

| Исходный материал | EtOH /H2O (95/5)вес. % Surfin 96 |
|---|--|
| P (бар) | 2 |
| T(°C) | 400 |
| WHSV (H-1) | 7 |
| EtOH превращение (вес. % CH ₂) | 99,95 |
| DEE | 0,0 |
| Ацетальдегид | 0,38 |
| Выход на основе C (вес. % CH ₂) | |
| CH ₄ | 0,0 |
| C ₂ | 0,21 |
| C ₂ = | 95,6 |
| C ₃ = | 0,9 |

| | |
|---|-------|
| C4+ олеф | 2,3 |
| C4+ параф | 0,3 |
| Ароматические соединения | 0,1 |
| Неизвестные | 0,13 |
| Селективность на основе C (вес. % CH ₂) | |
| CH ₄ | 0,0 |
| C ₂ | 0,21 |
| C ₂ = | 95,7 |
| C ₃ = | 0,9 |
| C4+ олеф | 2,3 |
| C4+ параф | 0,3 |
| Ароматические соединения | 0,1 |
| Неизвестные | 0,1 |
| Чистота C ₂ (%) | 99,79 |

В табл. 2 - выполнение дегидратации катализатора А при 400°C под давлением 2 бар с применением биоэтанола Surfin 96, разбавленного 5 вес.% воды, WHSV (этанол)=7 ч⁻¹, 400°C.

Пример 2. Синтез катализатора В.

Образец цеолита ZSM-5 (Si/Al=12) в Н-форме (содержащий 445 ppm Na, меньше 25 ppm K, 178 ppm Fe, 17 ppm Ca и синтезированный без шаблона) обработали паром при 550°C в течение 6 ч в 100% H₂O при атмосферном давлении. Затем 600 г обработанного паром твердого вещества подвергли контакту с водным раствором H₃PO₄ в течение 2 ч в условиях нагрева с обратным холодильником (114 г, H₃PO₄, 4мл/1 г цеолита) с последующим введением 35 г CaCO₃ и выпариванием при перемешивании. 720 г высушенного образца экструдировали с 121 г SiO₂ в форме коллоидного диоксида кремния Bindzil (34 вес.% SiO₂, 200 ppm Na) и 2 вес.% экструзионных добавок. Экструдированное твердое вещество высушили при 110°C в течение 16 ч и обработали паром в течение 2 ч при 600°C в 100% паре.

Образец в дальнейшем обозначили как катализатор В.

Превращение этанола в этилен с применением катализатора В.

В этом примере смесь 95 вес.% этанола Surfin 96 и 5 вес.% воды обработали на катализаторе В при следующих условиях дегидратации: давление на выходе 2 бар, объемная скорость, отнесенная к сырому этанолу, 7 ч⁻¹, нисходящий поток, температура на входе 400°C. Фиг. 2 показывает изменение превращения этанола (прямоугольник) и выхода этилена (ромбы) как функцию времени от потока.

Таблица 3

| Исходный материал | EtOH/H ₂ O (95/5)вес. % Surfin 96 |
|---|--|
| P (бар) | 2 |
| T(°C) | 360 |
| WHSV (H-1) | 7 |
| EtOH превращение (вес. % CH ₂) | 99,91 |
| DEE | 0,0 |
| Ацетальдегид | 0,19 |
| Выход на основе C (вес. % CH ₂) | |
| CH ₄ | 0,0 |
| C ₂ | 0,21 |
| C ₂ = | 95,5 |
| C ₃ = | 0,9 |
| C4+ олеф | 2,3 |
| C4+ параф | 0,5 |
| Ароматические соединения | 0,1 |
| Неизвестные | 0,18 |
| Селективность на основе C (вес. % CH ₂) | |
| CH ₄ | 0,0 |
| C ₂ | 0,21 |
| C ₂ = | 95,6 |
| C ₃ = | 0,9 |
| C4+ олеф | 2,3 |
| C4+ параф | 0,5 |
| Ароматические соединения | 0,1 |
| Неизвестные | 0,2 |
| Чистота C ₂ (%) | 99,78 |

Табл. 3 - выполнение дегидратации катализатора В при 360°C под давлением 2 бар с применением биоэтанола Surfin 96, разбавленного 5 вес.% воды, WHSV (этанол)=7 ч⁻¹.

Дегидратация бутанола с применением катализатора В.

В этом примере смесь изобутанол/вода, имеющую композицию 95/5 вес.%, обработали на катализаторе под 1,5 бар, при температурах 280 и 300°C и с объемной скоростью изобутанола приблизительно 7 ч⁻¹.

В этой серии рабочих условий превращение изобутанола почти полное с селективностью бутена 90 вес.% или выше и селективностью изобутена приблизительно 66-67%. Таким образом, получили почти 90% или более бутенов, в которых существенное количество представляют собой скелетные изомеризованные в н-бутены. Получение тяжелых частиц ограничено до 10% или менее.

Таблица 4

| Исходный материал: i-БутОН/Н2О (95/5)% вес. | | |
|--|-------|------|
| Р (бар) | 1,5 | 1,5 |
| Т(°C) | 300 | 280 |
| WHSV(Н-1) | 7,4 | 7,4 |
| Превращение (вес. % СН2) | 100,0 | 83,5 |
| Оксигенаты (вес. % СН2) - среднее | | |
| Другие спирты | 0,01 | 0,00 |
| Другие оксигенаты | 0,03 | 0,08 |
| Селективность на основе С (вес. % СН2) - среднее | | |
| Парафины C1-C4 | 0,1 | 0,1 |
| C2= | 0,0 | 0,0 |
| C3= | 0,5 | 0,3 |
| C4= | 89,9 | 93,9 |
| i-Бутен | 60,3 | 61,9 |
| 1- Бутен | 5,0 | 6,1 |
| 2- Бутен | 24,6 | 26,0 |
| C5+ олеф | 4,8 | 2,7 |
| C5+ параф | 1,9 | 1,1 |
| Диены | 0,5 | 0,4 |
| Ароматические соединения | 0,5 | 0,2 |
| Неизвестные | 1,6 | 1,1 |
| C4= распределение -- среднее | | |
| i-Бутен | 67,1 | 65,9 |
| н-Бутены | 32,9 | 34,1 |
| 1-Бутен | 5,5 | 6,5 |
| 2-Бутен | 27,4 | 27,7 |

Табл. 4 - выполнение дегидратации катализатора В при 280 и 300°C под давлением 1,5 бар с применением биоэтанола Surfin 96, разбавленного 5 вес.% воды, WHSV (этанол)=7 ч⁻¹.

Пример 3 (сравнительный).

Этот пример иллюстрирует, что наличие связующего в катализаторе мешает введению фосфора в цеолит. Твердое вещество, полученное фосфатацией экструдированного цеолита путем влажного пропитывания с применением такого же количественного отношения на цеолитной основе реагентов, как в случае порошка (катализатор А, В), приводит к неселективному катализатору для дегидратации.

Синтез катализатора С (сравнительный).

30 г образца ZSM-5 (Si/Al=12) в МН₄-форме (содержащий 445 ppm Na, меньше 25 ppm K, 178 ppm Fe, 17 ppm Ca и синтезированный без шаблона) экструдировали с 20 вес.% SiO₂ в форме осажденного диоксида кремния (содержащего 680 ppm натрия) и 2 вес.% экструзионных добавок. Затем экструдированный образец кальцинировали при 600°C в течение 10 ч и обработали паром при 550°C в течение 6 ч в 100% Н₂О.

25 г обработанного паром твердого вещества подвергли контакту с водным раствором, содержащим 3,8 г Н₃РO₄ (4,2 мл Н₂О/1 г цеолита) в условиях нагрева с обратным холодильником на протяжении 2 ч. Затем ввели 1 г СаСО₃.

Полученное твердое вещество отделили от раствора, высушили при 110°C в течение 16 ч и уравнили обработкой паром при 600°C в течение 2 ч.

Образец в дальнейшем обозначили как образец С.

Превращение этанола в этилен с применением катализаторов В и С для сравнения.

В этих примерах 1 мл катализатора в качестве гранул зернистостью 35-45 и разбавленных в 9 мл SiC 0,5 мм загружают в трубчатый реактор. Смесь 25 вес.% этанола Surfin96 и 75 вес.% воды обработали на катализаторе В и катализаторе С в одинаковых условиях дегидратации: давление на выходе 2 бар, объемная скорость, отнесенная к сырому этанолу, 7 ч⁻¹, нисходящий поток, температура на входе 380°C.

| Сравнение | Катализатор В | Катализатор С (сравнительный) |
|--|--------------------------------|----------------------------------|
| Исходный материал | EtOH/H ₂ O (25/75%) | |
| P (бар) | 2 | 2 |
| T(°C) | 380 | 380 |
| WHSV (H-1) | 7 | 7 |
| EtOH превращение (вес. % CH ₂) | 99,91 | 99,97 |
| Селективность на основе C- (вес. % CH ₂) | | |
| C2= | 98,3 | 97,4 |
| C3= | 0,4 | 0,7 |
| C4+ олефины | 0,6 | 1,3 |
| C4+ парафины | 0,1 | 0,3 |

Таблица выше показывает, что с катализатором С получают больше тяжелых продуктов (C3=, C4+) и ниже селективность этилена, чем с катализатором В.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора, содержащего модифицированный фосфором цеолит, для применения в процессе дегидратации для превращения спирта, который имеет по меньшей мере два атома углерода, в соответствующий олефин, включающий следующие этапы:

а) фосфорсодержащее соединение вводят в цеолит, включающий по меньшей мере одно десятичленное кольцо в структуре;

б) модифицированный фосфором цеолит этапа а) смешивают, по меньшей мере, с компонентом, выбранным среди одного или нескольких связующих, солей щелочно-земельных металлов, солей редкоземельных металлов, глины и формирующих добавок;

б)* создают тело катализатора из смеси б);

с) проводят кальцинирование.

2. Способ по п.1, где фосфорсодержащее соединение вводят в цеолит на этапе а) в количестве от 0,5 до 30 вес.%.

3. Способ по п.2, где фосфорсодержащее соединение вводят в цеолит на этапе а) в количестве от 0,5 до 9 вес.%.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где цеолит содержит менее чем 1000 частей на миллион по весу натрия, менее чем 1000 частей на миллион по весу калия и менее чем 1000 частей на миллион по весу железа.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где цеолит содержит менее чем 100 частей на миллион по весу окислительно-восстановительных и благородных элементов, таких как Zn, Cr, Ti, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re.

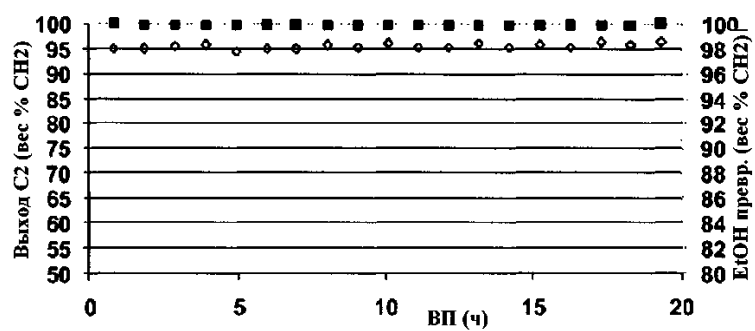
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где соли щелочно-земельных металлов и соли редкоземельных металлов представляют собой соли Ca, Mg, Sr, Ce, La или их комбинацию.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где цеолитные структуры выбраны из MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS, ZSM-48.

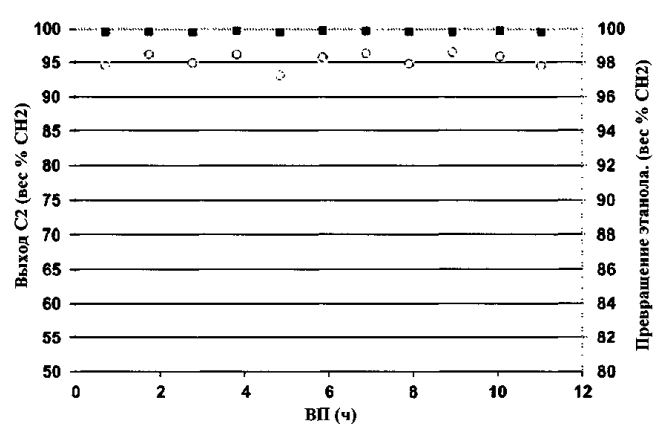
8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где количество фосфорсодержащего цеолита составляет от 15 до 90 вес.% катализатора.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где концентрация солей щелочно-земельных металлов и солей редкоземельных металлов составляет от 0,1 до 15 вес.% катализатора.

10. Способ по п.9, где молярное соотношение (Al+Me)/P в катализаторе находится в диапазоне от 0,5 до 3, где Me является щелочно-земельным или редкоземельным металлом.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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