



(51) МПК
C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)
C07C 11/09 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
B01J 29/65 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 1/24 (2019.02); *C07C 5/373* (2019.02); *C07C 5/2775* (2019.02); *B01J 29/65* (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2017114374, 22.09.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.09.2015

Дата регистрации:
 09.07.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 26.09.2014 FR 1459113

(43) Дата публикации заявки: 26.10.2018 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 09.07.2019 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 26.04.2017

(86) Заявка РСТ:
 EP 2015/071802 (22.09.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2016/046242 (31.03.2016)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Большая Спасская, д. 25,
 строение 3, ООО "Юридическая фирма
 Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

ВИВЬЕН Том (FR),
 МОРИ Сильви (FR),
 КУПАР Венсан (FR),
 БАЗЕР-БАШИ Дэльфин (FR),
 НЕСТЕРЕНКО Николай (BE),
 ДАНИЛИНА Надя (BE)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЬ (FR),
 ТОТАЛЬ РИСЕРЧ ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ
 ФЕЛЮИ (BE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2011/113834 A1, 22.09.2011. WO
 2013/011208 A1, 24.01.2013. P. CANIZARES
 ET AL., ISOMERIZATION OF N-BUTENE
 OVER FERRIERITE ZEOLITE MODIFIED
 BY SILICON TETRACHLORIDE
 TREATMENT, APPLIED CATALYSIS A:
 GENERAL 190 (2000), 93-105. EA 20083 B1,
 29.08.2014.

2 6 9 4 0 6 2
 C 2
 C 2
 C 2
 C 2
 C 2
 C 2
 C 2
 C 2
 C 2

R U
 2 6 9 4 0 6 2
 C 2

(54) СПОСОБ ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ ПЕРВИЧНОГО
 СПИРТА, ЗАМЕЩЕННОГО В ПОЛОЖЕНИИ 2 АЛКИЛЬНОЙ ГРУППОЙ, НА КАТАЛИЗАТОРЕ,
 СОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТ ТИПА FER

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
 изомеризационной дегидратации исходной смеси,
 содержащей от 40 до 100 масс.% первичного
 спирта, замещенного в положении 2 алкильной
 группой, выбранного из изобутанола, 2-метил-1-
 бутанола и их смесей. Способ включает по
 меньшей мере следующие стадии: а)
 компримирование исходной смеси и затем
 подогрев компримированной исходной смеси
 посредством теплообмена с дегидратированным

потоком, выходящим со стадии с), в
 теплообменнике с целью получения подогретой
 исходной смеси; б) испарение подогретой
 исходной смеси путем смешивания с
 разбавляющим потоком, выходящим со стадии
 f), причем соотношение массовых расходов
 разбавляющего потока и подогретой исходной
 смеси находится в интервале от 5/95 до 60/40; с)
 дегидратация потока, выходящего со стадии b),
 по меньшей мере в одном реакторе дегидратации

в газовой фазе при средневзвешенной температуре в интервале от 250 до 375°C, при давлении в интервале от 0,2 до 1 МПа и при WHSV в интервале от 1 до 18 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего цеолит типа феррьерита, причем указанный катализатор предварительно коксуют *in situ* или *ex situ*, с целью получения на выходе дегидратированного потока; d) охлаждение исходящего дегидратированного потока по меньшей мере на трех последовательных ступенях теплообмена по меньшей мере с потоком воды, выходящим со стадии e), затем с компримированной исходной смесью стадии a) и далее с хладагентом с целью получения охлажденного уходящего потока; e) декантация охлажденного уходящего потока с разделением на водную и органическую фракции, причем одну часть водной фракции отводят в виде продувки для обработки за пределами способа дегидратации, а другую часть, образующую уходящий поток воды, рециркулируют через стадию f); f) рециркуляция

потока воды, выходящего со стадии e), и по меньшей мере частичное испарение за счет теплообмена в теплообменнике с дегидратированным потоком, выходящим со стадии c), отделение жидкой фракции, в случае ее возможного наличия, и затем компримирование и перегрев паровой фракции с целью формирования разбавляющего потока, причем разбавляющий поток рециркулируют на стадию b); g) разделение органической фракции, выделенной на стадии e), по меньшей мере в одной дистилляционной колонне с целью получения уходящего потока алканов и уходящего потока тяжелых углеводородов. Использование предложенного способа позволяет преобразовывать спирты в желаемый продукт с содержанием линейных алканов во фракции алканов, которое существенно превышает значение, ожидаемое для термодинамического равновесия, с полной конверсией спирта и селективностью по общим алканам, превышающей 97 %. 7 з.п. ф-лы, 6 табл., 6 пр.



(51) Int. Cl.
C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)
C07C 11/09 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
B01J 29/65 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C07C 1/24 (2019.02); *C07C 5/373* (2019.02); *C07C 5/2775* (2019.02); *B01J 29/65* (2019.02)

(21)(22) Application: 2017114374, 22.09.2015

(24) Effective date for property rights:
22.09.2015

Registration date:
09.07.2019

Priority:

(30) Convention priority:
26.09.2014 FR 1459113

(43) Application published: 26.10.2018 Bull. № 30

(45) Date of publication: 09.07.2019 Bull. № 19

(85) Commencement of national phase: 26.04.2017

(86) PCT application:
EP 2015/071802 (22.09.2015)

(87) PCT publication:
WO 2016/046242 (31.03.2016)

Mail address:

129090, Moskva, ul. Bolshaya Spasskaya, d. 25,
stroenie 3, OOO "Yuridicheskaya firma
Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

VIVIEN, Tom (FR),
MAURY, Sylvie (FR),
COUPARD, Vincent (FR),
BAZER-BACHI, Delphine (FR),
NESTERENKO, Nikolai (BE),
DANILINA, Nadiya (BE)

(73) Proprietor(s):

IFP Energies nouvelles (FR),
TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY
FELUY (BE)

C2

2 6 9 4 0 6 2

R U

R U
2 6 9 4 0 6 2 C 2

(54) METHOD FOR DEHYDRATION ISOMERISATION OF SOURCE MIXTURE OF PRIMARY ALCOHOL SUBSTITUTED IN POSITION 2 WITH ALKYL GROUP, ON CATALYST CONTAINING ZEOLITE OF FER TYPE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for isomerisation of dehydration of an initial mixture containing 40 to 100 wt. % of a primary alcohol substituted in position 2 with an alkyl group selected from isobutanol, 2-methyl-1-butanol and mixtures thereof. Method includes at least the following stages: a) compressing the starting mixture and then heating the compressed initial mixture by heat exchange with a dehydrated stream from step c), in a heat exchanger to obtain a heated initial mixture; b) evaporation of the

heated initial mixture by mixing with a dilution stream coming from step f), wherein the ratio of the weight flow rates of the diluting stream and the heated initial mixture is in range of 5/95 to 60/40; c) dehydration of stream coming from step b) in at least one dehydration reactor in gas phase at weighted average temperature in range from 250 to 375 °C, at pressure in range from 0.2 to 1 MPa and WHSV in range of 1 to 18 h⁻¹ in the presence of a catalyst containing ferrierite-type zeolite, wherein said catalyst is pre-coked in situ or ex situ, in order to obtain a dehydrated stream at the outlet; d)

R U 2 6 9 4 0 6 2 C 2

cooling the effluent dehydrated stream in at least three successive steps of heat exchange with at least a stream of water coming from step e), then compressing the initial mixture of step a) and then with the coolant to obtain a cooled effluent stream; e) decantation of the cooled effluent stream with separation into aqueous and organic fractions, wherein one part of the aqueous fraction is discharged in form of blow for treatment outside the dehydration method, and the other portion forming the outflow of water is recycled through step f; f) recirculating water flow coming from step e) and at least partial evaporation by heat exchange in a heat exchanger with a dehydrated stream coming from step c), separating the liquid fraction, if any, and then

compressing and overheating the vapour fraction to form a dilution stream, wherein the dilution stream is recycled to step b); g) separating the organic fraction recovered at step e) in at least one distillation column to obtain an exit stream of alkenes and an effluent stream of heavy hydrocarbons.

EFFECT: use of the proposed method enables conversion of alcohols to the desired product with content of linear alkenes in the alkene fraction which is significantly higher than the value expected for thermodynamic equilibrium, with complete alcohol conversion and selectivity for common alkenes exceeding 97 %.

8 cl, 6 tbl, 6 ex

R U 2 6 9 4 0 6 2 C 2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к улучшенному способу получения алкенов исходя из смеси, содержащей одноатомный первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой. Эта смесь может быть получена химическими или ферментативными способами. В этом способе применяют катализатор, полученный на основе цеолита, обладающего по меньшей мере одной серией каналов, сечение которых определено кольцом из 8 атомов кислорода (8 MR), и подвергнутый предварительному коксование.

Полученные алкены, в частности изобутен, бутен-1 и бутены-2, представляют особенный интерес в области нефтехимической промышленности и органического синтеза.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Изобутен представляет собой ключевое соединение в нефтехимии и для синтеза добавок к жидкому топливу, таких как ETBE и MTBE. Большая часть публикаций относится к получению изобутена исходя из линейных бутанолов, которые традиционными ферментативными путями (ABE) получаются легче, чем изобутанол. Однако разработки недавнего времени позволили сильно улучшить выход ферментативного получения изобутанола, обеспечивая доступность этой исходной смеси по привлекательной стоимости.

В WO 2009/079213 описана последовательность реакций дегидратации спиртов (C₂-C₇)

биологического происхождения на кислотном катализаторе для получения олефинов с последующей олигомеризацией олефинов на кислотном катализаторе олигомеризации (цеолит или оксид алюминия). Предусматриваемое применение представляет собой получение топлива для реактивных двигателей.

В EP 2348005 описана дегидратация спиртов, содержащих от 2 до 10 атомов углерода, до соответствующих олефинов на катализаторе с цеолитом FER с атомным соотношением Si/Al, меньшим 100. Часовой массовый расход на единицу объема ("Weight Hourly Space Velocity" (часовой массовый расход на единицу объема) или WHSV согласно английской терминологии) в расчете на спирт составляет по меньшей мере 4 ч⁻¹ при температуре от 320 до 600°C.

В WO 2011/089235 указанное изобретение распространено на другие структурные типы цеолитов, относящихся к группе цеолитов со средним размером каналов (10 MR) и молярным соотношением Si/Al, меньшим 100. Цеолиты могут быть модифицированы разными способами последующей обработки. Автором настоящего изобретения заявлена дегидратация спиртов, содержащих от 2 до 10 атомов углерода, до соответствующих олефинов.

В WO 2011/113834 описана одновременная дегидратация и скелетная изомеризация изобутанола на цеолитовых катализаторах в присутствии кристаллических силикатных катализаторов, в которых средний размер каналов составляет (10 MR) и которые необязательно являются деалюминизированными, модифицированными фосфором, из группы FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL или TON, имеющих соотношение Si/Al, превышающее 10, силикоалюмофосфатных цеолитов из группы AEL или типа "диоксид кремния-оксид алюминия", "диоксид циркония-оксид алюминия", "титан-оксид алюминия" или "фтор-оксид алюминия". WHSV в расчете на спирт составляет по меньшей мере 1 ч⁻¹ при температуре от 200 до 600°C. Достигаемое максимальное содержание н-бутенов в бутенах составляет 58,4% при 375°C и большом значении WHSV (12,6 ч⁻¹) на цеолите FER в порошке с соотношением Si/Al, равным 33. Какие-либо сведения о стабильности этих эксплуатационных характеристик в зависимости от

времени пребывания в работе в указанном описании не приведены. Единственный другой катализатор, приведенный качестве примера, представляет собой оксид алюминия в гамма-форме.

Дегидратация спиртов C_4 на твердых кислотах сопровождается в общем случае

изомеризацией положения связи образованного алкена. Две эти реакции, действительно, являются сопутствующими, так как изомеризация положения двойной связи алкена является такой же быстрой, как и реакция дегидратации одноатомного спирта C_4 . В случае изобутанола образовавшийся изначально изобутен легко протонируется (с образованием третичного карбкатиона) и затем может вступать в побочные реакции, особенно в реакцию димеризации, с последующей циклизацией и риском повлечь образование нежелательных вторичных продуктов.

Однако Kotsarenko и соавт. (Kin. Katal. 24, 877 (1983)) описали, в частном случае одновременной дегидратации и скелетной изомеризации изобутанола на твердых субстратах, отличающихся от цеолитов, механизм, при котором промежуточное соединение типа первичного карбкатиона, образовавшегося при дегидратации спирта на кислотном сайте, перегруппировывается за счет реакции смещения метильной группы для образования вторичного карбкатиона и облегчения образования линейных бутенов. Наиболее высокопроизводительные катализаторы представляют собой неструктурированные смешанные оксиды на основе оксида алюминия и диоксида кремния с содержанием оксида алюминия меньше 5%. Достигаемое максимальное содержание н-бутенов в бутенах составляет 32,7% при температуре в интервале от 275 до 350°C.

В FR 2733701 описана предварительная обработка, повышающая селективность в отношении изомеризации линейных олефинов в изобутен, контактированием катализатора с одной или несколькими углеводородными соединениями, которые, следовательно, не содержат атомов кислорода и содержат от 4 до 10 атомов углерода, при давлении в интервале от 0,1 до 1 МПа и при температуре в интервале от 300 до 550°C. Тем самым достигается увеличение селективности по изобутену и уменьшение степени конверсии бутенов. В противоположность этому настоящее изобретение

нацелено на улучшение селективности по линейным бутенам.

Canizares и соавт. (Applied Catalysis A: General 190 (2000) 93-105) в статье, касающейся изомеризации н-бутена на феррьеритном цеолите, модифицированном обработкой кремнийорганическим тетрахлоридом, показали, что селективность, повышенная в отношении получения изобутена, может быть достигнута за счет нанесения кокса на катализатор. Неожиданным образом применение катализатора по настоящему изобретению позволяет достигать более значительного содержания линейных бутенов и, следовательно, меньшей селективности по изобутенам при осуществлении предварительного коксования катализатора.

Настоящее изобретение относится к совокупности рабочих условий, к выбору способа и получению цеолитового катализатора, которые позволяют преобразованием одноатомного первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой в алкен, достигать содержания линейных алkenов во фракции алkenов, которое существенно превышает значение, ожидаемое для термодинамического равновесия, с полной конверсией спирта и селективностью по общим алkenам, превышающей 97%.

ОБЪЕКТ И ПРЕИМУЩСТВА НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к термически интегрированному способу преобразования исходной смеси, содержащей одноатомный первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, на катализаторе, подвергнутом

предварительному коксование и содержащем цеолит, обладающий по меньшей мере одной серией каналов, сечение которых определено кольцом из 8 атомов кислорода (8 MR), причем способ позволяет получать смесь алканов, богатую линейными алканами.

Способ по настоящему изобретению позволяет получать после стадии реакции

5 выходящий поток, в котором содержание линейных алканов превышает ожидаемое значение, соответствующее термодинамическому равновесию между алканами при выходной температуре реактора, с превосходной степенью конверсии и очень хорошей селективностью.

10 Способ по настоящему изобретению позволяет также ограничить термическое разложение исходной смеси за счет осуществления соответствующего нагревания, а также уменьшить общее количество потребных теплоносителей и хладагентов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

15 Настоящее изобретение относится к способу изомеризационной дегидратации исходной смеси, содержащей от 40 до 100 масс.% первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой, причем в способ входят по меньшей мере следующие стадии:

20 а) компримирование исходной смеси и затем подогрев компримированной исходной смеси посредством теплообмена с уходящим дегидратированным потоком, выходящим со стадии с), в теплообменнике с целью получения подогретой исходной смеси;

б) испарение подогретой исходной смеси смешиванием с разбавляющим потоком, выходящим со стадии f), причем соотношение массовых расходов разбавляющего потока и подогретой исходной смеси находится в интервале от 5/95 до 60/40;

25 в) дегидратация потока, выходящего со стадии б), по меньшей мере в одном реакторе дегидратации в газовой фазе при средневзвешенной температуре в интервале от 250 до

375°C, при давлении в интервале от 0,2 до 1 МПа и с РРН в интервале от 1 до 18 ч^{-1} в присутствии катализатора, содержащего цеолит, обладающий по меньшей мере одной серией каналов, сечение которых определено кольцом из 8 атомов кислорода (8 MR), причем указанный катализатор предварительно коксуют *in situ* или *ex situ*, с целью получения уходящего дегидратированного потока;

30 г) охлаждение уходящего дегидратированного потока по меньшей мере на трех последовательных ступенях косвенного теплообмена по меньшей мере с потоком воды, выходящим со стадии е), затем с компримированной исходной смесью стадии а) и далее с хладагентом с целью получения охлажденного уходящего потока;

35 д) декантация охлажденного уходящего потока с разделением на водную и органическую фракции, причем одну часть водной фракции отводят в виде продувки для обработки за пределами способа дегидратации, а другую часть, образующую уходящий поток воды, рециркулируют через стадию f);

40 е) рециркуляция потока воды, выходящего со стадии е), и по меньшей мере частичное испарение за счет теплообмена в теплообменнике с уходящим дегидратированным потоком, выходящим со стадии с), отделение жидкой фракции, в случае ее возможного наличия, и затем компримирование и перегрев паровой фракции с целью формирования разбавляющего потока, причем разбавляющий поток рециркулируют на стадию б);

45 ж) разделение органической фракции, выделенной на стадии е), по меньшей мере в одной дистилляционной колонне с целью получения уходящего потока алканов и уходящего потока тяжелых углеводородов.

Исходная смесь

Согласно настоящему изобретению исходная смесь, обрабатываемая способом по настоящему изобретению, представляет собой смесь, содержащую от 40 до 100 масс.%

по меньшей мере одного одноатомного первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой. Указанный одноатомный спирт предпочтительно представляет собой изобутанол или 2-метил-1-бутанол, используемые индивидуально или в смеси, и более предпочтительно изобутанол. В последующем тексте описания термин "первичный спирт" означает одноатомный первичный спирт. Термин "алкил" означает углеводородное соединение общей формулы C_nH_{2n+1} , где n означает целое число в интервале от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 10 и более предпочтительно от 1 до 5.

Эта смесь может быть получена химическими или ферментативными способами, например ферментативными. В частности, эта смесь может быть получена способами ферментации лигноцеллюлозной биомассы.

Исходная смесь предпочтительно содержит также от 0 до 60 масс.% воды. Исходная смесь может содержать также примеси минерального типа (такие как ионы Na , Ca , P , Al , Si , K , SO_4) и органического типа (такие как метанол, этанол, н-бутанол, альдегиды, кетоны и соответствующие кислоты, например фуриловая, уксусная, изомасляная кислота).

Стадия а) подогрева

Согласно настоящему изобретению исходная смесь, содержащая одноатомный первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, компримируют насосом и затем подогревают за счет теплообмена с уходящим дегидратированным потоком, выходящим со стадии с), по меньшей мере в одном теплообменнике с целью получения подогретой исходной смеси.

Указанной насос позволяет повысить давление исходной смеси до давления в интервале от 2 до 10 бар. Теплообмен позволяет нагреть исходную смесь до температуры в интервале от 100 до 250°C и предпочтительно от 100 до 150°C.

Стадия б) испарения

Согласно настоящему изобретению подогретую исходную смесь, выходящую со стадии а), испаряют смешиванием с разбавляющим потоком, выходящим со стадии f).

Разбавляющий поток, выходящий со стадии f), содержит воду и примеси, растворенные в количестве, соответствующем их растворимости в условиях стадии декантации е). Этот поток испаряют, компримируют и перегревают на стадии d) с целью привнесения энергии, достаточной для испарения смеси разбавляющего потока и подогретой исходной смеси. Температура разбавляющего потока вследствие его перегрева находится в интервале от 400 до 650°C и предпочтительно от 425 до 550°C.

Соотношение массовых расходов разбавляющего потока и подогретой исходной смеси находится в интервале от 5/95 до 60/40.

Затем смесь "подогретая исходная смесь/разбавляющий поток" доводят в печи до температуры в интервале от 250 до 375°C.

При задании для нагретого потока температуры на выходе из нагревательной установки, например из печи, температура поверхности теплообмена часто является существенно более высокой, чем задаваемая температура, причем разность может быть порядка 100°C. Следовательно, при контакте со стенками нагретый поток подвергается действию повышенных температур. Таким образом, если на выходе из печи задают температуру в интервале от 250 до 375°C, то нагретая смесь контактирует со стенками при температуре приблизительно от 350 до 475°C. Нагрев исходной смеси на трех ступенях, осуществляемый на первой ступени нагрева за счет теплообмена в теплообменнике, на последующей второй ступени нагрева, осуществляемого смешиванием с горячим разбавляющим потоком, и на третьей ступени нагрева в печи, позволяет избегать того, чтобы одноатомный первичный спирт, замещенный в

положении 2 алкильной группой, подвергался в концентрированном виде, то есть в смеси, содержащей больше 95 масс.% одноатомного первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой, действию температур, превышающих 280°C. Таким образом, одноатомный первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной 5 группой, защищен от рисков термического разложения, что улучшает общий выход способа.

Стадия с) дегидратации

Согласно настоящему изобретению поток, выходящий со стадии b), поступает затем на стадию дегидратации.

Стадию дегидратации осуществляют по меньшей мере в одном реакторе дегидратации. 10 Когда эту стадию осуществляют в большем числе реакторов, температуру на входе каждого из реакторов доводят до значения в интервале от 250 до 375°C посредством нагревательного устройства, при этом реакция изомеризационной дегидратации является эндотермической, а каждый реактор эксплуатируют в одинаковых условиях. Таким 15 образом, в последующем тексте описания термин "реактор" означает как реактор стадии с), когда на ней размещен только один реактор, так и каждый из реакторов стадии с), когда на ней размещено большее число реакторов.

Реактор работает в режиме газовой среды при средневзвешенной температуре в 20 интервале от 250 до 375°C, при давлении в интервале от 0,2 до 1 МПа, с РРН в интервале от 1 до 18 ч-1 и в присутствии катализатора, содержащего цеолит, обладающий по меньшей мере одной серией каналов, сечение которых определено кольцом из 8 атомов кислорода (8 MR). Указанный катализатор расположен в виде одного или нескольких неподвижных слоев, которые могут работать в режиме восходящего, нисходящего или радиального потока.

Под акронимом РРН понимают выражение "Poids par Poids par Heure" (масса на массу 25 в час), то есть массовый расход замещенного в положении 2 алкильной группой и содержащегося в исходной смеси на входе в реактор первичного спирта, отнесенный к массе катализатора в реакторе. Это понятие иногда обозначают также английским акронимом WHSV от выражения "Weight Hourly Space Velocity" (часовой массовый 30 расход на единицу объема).

Под средневзвешенной температурой понимают среднее значение температуры в 35 слое катализатора, рассчитанное вдоль оси потока в этом слое. Если имеется слой с длиной L и площадью S и реагирующая смесь, протекающая вдоль продольной оси x этого слоя, причем точка входа в слой катализатора образует начало оси (x=0), то средневзвешенная температура определяется по формуле:

$$\text{TMP} = \frac{1}{L} \int_0^L T(x) dx$$

Согласно настоящему изобретению катализатор подвергают предварительному 40 коксанию *in situ* или *ex situ* с исходной смесью, содержащей первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, при парциальном давлении этого первичного спирта, строго превышающем парциальное давление в исходной смеси по настоящему способу, или только с чистым первичным спиртом. Под чистым первичным 45 спиртом понимают то обстоятельство, что первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, содержит меньше 1 масс.% соединений, отличающихся от этого первичного спирта, преимущественно меньше 1000 млн⁻¹, предпочтительно меньше 100 млн⁻¹, более предпочтительно меньше 10 млн⁻¹ и в наиболее предпочтительном

случае не содержит других обнаруживаемых соединений. В другом варианте предварительное коксование может быть осуществлено с потоком тяжелых углеводородов, выходящим со стадии g) разделения.

В первом варианте осуществления настоящего изобретения предварительное

5 коксование осуществляют при средневзвешенной температуре, строго превышающей рабочую температуру проведения реакции и находящейся в интервале от 250 до 450°C, предпочтительно от 300 до 450°C и более предпочтительно от 400 от 450°C, при давлении в интервале от 0,1 до 3 МПа и предпочтительно от 0,1 до 0,5 МПа и с РРН в интервале от 0,1 до 10 ч⁻¹ и предпочтительно от 0,1 до 3 ч⁻¹.

10 Во втором варианте осуществления предварительное коксование осуществляют при средневзвешенной температуре, строго меньшей средневзвешенной рабочей температуры проведения реакции и находящейся в интервале от 200 до 350°C и предпочтительно от 225 до 325°C, при давлении, строго превышающем рабочее давление проведения реакции и находящемся в интервале от 0,1 до 3 МПа, предпочтительно от 1,1 до 3 МПа и более 15 предпочтительно от 1,2 до 3 МПа и с РРН в интервале от 0,1 до 10 ч⁻¹ и предпочтительно в интервале от 0,1 до 3 ч⁻¹. Этот вариант осуществления позволяет, в частности, избегать нанесения на катализатор тяжелого кокса.

В обоих вариантах осуществления предварительное коксование осуществляют в

20 течение промежутка времени от 1 до 30 ч и предпочтительно от 2 до 24 ч.

Предварительное коксование, осуществленное как при средневзвешенной температуре, строго превышающей средневзвешенную температуру проведения реакции изомеризационной дегидратации, так и при средневзвешенной температуре, строго 25 меньшей средневзвешенной рабочей температуры, и при давлении, строго превышающем рабочее давление проведения реакции изомеризационной дегидратации, позволяет значительно улучшить селективность катализатора по линейным алкенам, которая превышает ожидаемую селективность, соответствующую термодинамическому равновесию между алкенами при выходной температуре реактора. Его осуществляют перед применением катализатора для осуществления реакции изомеризационной 30 дегидратации исходной смеси, содержащей первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой.

Степень конверсии постепенно снижается в ходе технологического процесса.

Катализатор регулярным образом регенерируют, сжигая кокс в присутствии кислорода, разбавленного азотом, причем разбавление устанавливают так, чтобы поддерживать 35 температуру внутри слоя катализатора в интервале от 400 до 600°C. За регенерацией осуществляют предварительное коксование согласно настоящему изобретению перед возвратом катализатора в работу.

Продолжительность предварительного коксования полагают достаточной, если во время работы реактора с осуществлением реакции изомеризационной дегидратации 40 исходной смеси селективность по C₅+ составляет меньше 1% от степени конверсии одноатомного первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой и содержащегося в исходной смеси в количестве, превышающем 97%. Селективность по C₅+ определяют как отношение разности между массовым расходом элементарного углерода, содержащегося в углеводородах, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода 45 и содержащихся в уходящем дегидратированном потоке, и массовым расходом элементарного углерода, содержащегося в углеводородах, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода и содержащихся в потоке, выходящем со стадии b), к разности между массовым расходом элементарного углерода, содержащегося в первичном спирте,

замещенном в положении 2 алкильной группой и содержащемся в потоке, выходящем со стадии b), и массовым расходом элементарного углерода, содержащегося в первичном спирте, замещенном в положении 2 алкильной группой и содержащемся в уходящем дегидратированном потоке.

5 Согласно настоящему изобретению катализатор, применяемый на стадии c), содержит цеолит, обладающий по меньшей мере одной серией каналов, сечение которых определено кольцом из 8 атомов кислорода (8 MR), и соответствующий классификации "Atlas of Zeolite Structure Types", Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, 6eme Edition, Elsevier, 2007, Elsevier".

10 Согласно особому варианту осуществления цеолит предпочтительно может обладать также по меньшей мере одной серией каналов, сечение пор которых определяется кольцом, содержащим 10 атомов кислорода (10 MR).

15 Цеолит предпочтительно выбирают из цеолитов структурного типа FER и MFS и более предпочтительно из цеолитов типа феррьеита, FU-9, ISI-6, NU-23, ZSM-35 и ZSM-57, применяемых индивидуально или в смеси. Цеолит более предпочтительно представляет собой феррьеит.

20 Указанный ранее катализатор содержит цеолит, внедренный в матрицу, состоящую из связующего вещества инертного характера. На практике цеолит не может быть использован в промышленном масштабе в форме порошка. Связующее вещество позволяет придать конечному твердому веществу повышенную стойкость в присутствии воды.

25 Массовое соотношение связующего вещества и цеолита в катализаторе находится в интервале от 50/50 до 10/90.

Наиболее предпочтительно катализатор состоит из феррьеитного цеолита и 25 кремнекислого связующего вещества.

Катализатор, применяемый в способе по настоящему изобретению, предпочтительно получают способом получения, в который входят по меньшей мере следующие стадии:

30 1) стадия смешивания по меньшей мере порошка цеолита одного типа в протонированной или аммонийной форме по меньшей мере с порошком одного типа по меньшей мере одного связующего вещества, например порошка аморфного диоксида кремния, что способствует регулированию пористости конечного твердого вещества, и по меньшей мере одного растворителя в присутствии пептизирующего агента;

35 2) стадия добавления растворителя, предпочтительно воды, для регулирования потерь после прокаливания пасты и получения структурных свойств, требуемых для конечного твердого вещества;

40 3) стадия формования пастообразной смеси, полученной после стадии 2), например экструзией;

45 4) стадия сушки сформованного материала, полученного после стадии 3), преимущественно при температуре в интервале от 50 до 200°C и предпочтительно от 80 до 150°C, предпочтительно в течение промежутка времени от 1 до 24 ч и предпочтительно в среде воздуха;

5) возможная стадия прокаливания при температуре в интервале от 400 до 800°C в течение промежутка времени от 2 до 12 ч;

6) возможная стадия термической обработки, такая как горячая сушка при температуре в интервале от 500-700°C в среде влажного воздуха, то есть в воздухе, содержащем от 6 до 50 об.% воды.

Связующее вещество, применяемое на стадии 1, может быть выбрано из связующих веществ, хорошо известных специалистам в данной области техники, и более

предпочтительно из связующих веществ, обладающих "инертностью" по отношению к рабочим условиям и особенно к присутствию воды в технологическом процессе. Таким образом, предпочтительно можно применять кремнекислое связующее вещество, алюмофосфатное связующее вещество или глину.

- 5 Источник кремнекислого связующего вещества может представлять собой осажденный диоксид кремния или диоксид кремния, получаемый в виде побочных продуктов, таких как зольная пыль, например алюмосиликатные или кальцийсиликатные частицы, и отходящие газы, содержащие диоксид кремния. Предпочтительно можно применять коллоидный диоксид кремния, находящийся, например, в форме 10 стабилизированной суспензии, такой как, например, коммерчески производимые продукты, такие как "Ludox[®]" или "Klebosol[®]".

Порошок аморфного диоксида кремния, предпочтительно используемого на стадии 1) способа получения катализатора, применяемого согласно настоящему изобретению, предпочтительно характеризуется гранулометрическим составом, адаптированным к 15 размеру 1,4 или 1,8 мкм.

Порошки предпочтительно смешивают в присутствии растворителя (стадия 2), предпочтительно воды, в котором предпочтительно может быть растворен пептизирующий агент для получения наилучшей дисперсии связующего вещества. Консистенцию пасты регулируют изменением количества растворителя.

20 Пептизирующий агент, применяемый на этой стадии, предпочтительно может представлять собой кислоту, органическое или неорганическое основание, такие как уксусная, соляная, серная, муравьиная, лимонная и азотная кислоты, используемые индивидуально или в смеси, гидроксид натрия, гидроксид калия, аммиак, амин, соединение четвертичного аммония, выбранное из алкилэтаноламинов или 25 этоксилированных алкиламинов, гидроксида тетраэтиламмония и тетраметиламмония.

Технология формования твердого вещества не должна изменять доступ к его активной части, то есть к цеолиту, и должна облегчать диффузию реагентов в твердое вещество. Сформованный катализатор может находиться в любой форме, известной специалистам в данной области техники, такой как лепешки, гранулы, однодольные или многодольные 30 экструдированные элементы, сферы.

Указанный ранее катализатор является микро-/мезо-/макропористым.

Стадия d) охлаждения

Поток, выходящий из последнего реактора стадии с), представляет собой пар с температурой около 250°C.

35 Согласно настоящему изобретению поток, выходящий со стадии с), охлаждают по меньшей мере на трех последовательных ступенях теплообмена по меньшей мере с потоком воды, выходящим со стадии е), затем с компримированной исходной смесью стадии а) и далее с хладагентом с целью получения охлажденного уходящего потока. Теплообмен осуществляют в теплообменниках, технология которых хорошо известна 40 специалистам в данной области техники (пластинчатые теплообменники, кожухотрубные теплообменники или другие соответствующие системы).

Поток, выходящий со стадии с), охлаждают и частично конденсируют на выходе из 45 первой ступени теплообмена с потоком воды, выходящим со стадии е). Охлаждение продолжают на второй ступени теплообмена с исходной смесью, компримированной на стадии а), и затем на третьей ступени теплообмена с хладагентом. На выходе из третьей ступени теплообмена поток, выходящий со стадии с), находится в полностью сконденсированном состоянии при температуре ниже 50°C. Затем его направляют на стадию е) декантации.

Теплообмен осуществляют в теплообменниках, которые известны специалистам в данной области техники и могут содержать несколько кожухотрубных блоков и, в случае необходимости, байпасный контур для обхода одного или нескольких этих кожухотрубных блоков с целью регулирования температуры потоков на выходе.

- 5 Хладагент может представлять собой воздух, охлаждающую воду и/или любую другую доступную текучую среду, позволяющую потоку, выходящему со стадии с), достигать температуру ниже 50°C.

Стадия е) декантации

- Согласно настоящему изобретению поток, выходящий со стадии с), охлажденный и 10 конденсированный на стадии d), поступает на стадию е) декантации. Происходит расслоение смеси, так что стадия е) декантации позволяет разделять водную и органическую фракции.

- Водная фракция содержит больше 90 масс.% и предпочтительно больше 95 масс.% воды. Содержание воды в водной фракции сильно зависит от присутствия веществ, 15 которые не реагируют на стадии с) дегидратации и являются водорастворимыми, то есть целиком находятся в водной фракции, таких как, например, метанол, этанол, ацетальдегид, ацетон и соответствующие кислоты. Она содержит также соединения, находящиеся в органической фракции в количестве, соответствующем их растворимости, 20 в основном кислородсодержащие соединения в количестве нескольких млн^{-1} и приблизительно 5 млн^{-1} первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой.

- Органическая фракция содержит непрореагировавший первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, а также алкены и тяжелые соединения, 25 образовавшиеся во время стадии с) дегидратации.

- Водную фракцию отбирают с целью рециркуляции. Часть этой фракции отводят в виде продувки для того, чтобы поддерживать содержание тяжелых соединений в рециркуляте в количестве нескольких млн^{-1} . Эта отведенная в виде продувки часть может быть обработана за пределами способа. Оставшуюся часть, образующую 30 уходящий поток воды, рециркулируют через стадию f) рециркуляции. Органическую фракцию обрабатывают на стадии g) разделения для получения по меньшей мере одного уходящего потока алканов.

- Фракция, отведенная в виде продувки, содержит от 0 до 30% извлеченной водной фракции и предпочтительно от 5 до 20% этой фракции.

Стадия f) рециркуляции

- Поток воды, отобранный на стадии е) декантации, подвергают расширению. Под расширением понимают, что давление потока понижается. Расширение определяет 35 нижнее значение давления в контуре рециркуляции воды.

- Расширенный поток воды подогревают за счет теплообмена в теплообменнике с потоком, выходящим со стадии с) дегидратации, в ходе чего он по меньшей мере 40 частично испаряется. Под выражением "частично испаряется" понимают то обстоятельство, что испаряется по меньшей мере 90 масс.% расширенного потока воды.

- Давление расширения уходящего потока вода регулируют с целью выделения 45 максимума тепла при теплообмене с потоком, выходящим со стадии с), то есть так, чтобы степень испарения на выходе из ступени теплообмена составляла по меньшей мере 90 масс.% от потока вода, но чтобы испарение не было полным.

- Жидкую фракцию, в случае ее возможного наличия, отделяют резервуаре сепаратора, предназначенного для защиты компрессора от любого присутствия жидкости ("К.О.

Drum" согласно терминологии на английском языке). Паровую фракцию, очищенную от жидкой фракции, компримируют в компрессоре. Компрессор задает верхнее значение давления в контуре рециркуляции.

Регулирование верхнего и нижнего значения давления способа позволяет, с одной

- 5 стороны, обеспечить достаточное давление на стадии с) дегидратации, а также позволяет выделить максимальное количество тепла из уходящего дегидратированного потока за счет испарения по меньшей мере 90% уходящего потока вода. Это регулирование осуществляют также таким образом, чтобы при извлечении максимума тепла из уходящего дегидратированного потока, температура паровой фракции уходящего
- 10 потока вода была такой же, что и после компримирования, при этом температура не превышает 300°C для того, чтобы не повредить оборудование.

Компримированную паровую фракцию с температурой, которая не превышает 300°C, подвергают перегреву в теплообменнике, например в печи, при температуре в интервале от 400 до 650°C.

- 15 В предпочтительном варианте осуществления одну и ту же печь применяют для нагрева смеси "подогретая исходная смесь/разбавляющий поток" в ходе стадии б) и для перегрева компримированной паровой фракции, причем последнюю перегревают в горячей части печи, в то время как указанную ранее смесь доводят до требуемой температуры в холодной части.

- 20 Перегретая компримированная паровая фракция образует разбавляющий поток. Этот поток смешивают затем с подогретой исходной смесью, выходящей со стадии а), с целью ее испарения.

Стадия г) разделения

- Согласно настоящему изобретению органическую фракцию, выделенную на стадию 25 е), обрабатывают на стадии разделения с целью получения потока алканов и потока тяжелых углеводородов.

- На этой стадии разделения имеется по меньшей мере одна дистилляционная колонна. Органическую фракцию отделяют перегонкой и в верхней части получают дистиллят, содержащий алканы, а в нижней части получают остаток, содержащий тяжелые 30 соединения, а также непрореагировавший первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой.

- Эта колонна содержит от 5 до 20 и предпочтительно от 5 до 15 теоретических тарелок. Колонна работает при давлении в интервале от 0,5 до 1 МПа, при температуре в верхней части в интервале от 50 до 90°C и при температуре в нижней части в интервале от 100 35 до 150°C.

- Дистиллят предпочтительно направляют на сушку, необходимую для регулирования содержания воды в зависимости от дальнейших вариантов применения.

- Непрореагировавший первичный спирт, содержащийся в остатке, предпочтительно может быть рециркулирован на смешивание 40 с исходным сырьем способа по настоящему изобретению.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 (не соответствующий изобретению): нагревание изобутанола

Этим примером поясняется термическое разложение чистого изобутанола в случае, когда его выдерживают при высокой температуре.

- 45 Чистый изобутанол, то есть предпочтительно без содержания воды, испаряли в печи, в которой был размещен слой инертного карборунда (SiC) с целью благоприятствования теплообмену. Спирт выдерживали при нескольких температурах при давлении 0,1 МПа. Значение РРН составляло 1 ч⁻¹. Состав уходящего потока определяли анализом.

Результаты представлены в таблице 1.

При 300°C 1,5% изобутанола превращалось в продукты дегидрогенизации, дегидратации и изомеризации изобутена, при этом другие продукты не были идентифицированы. При 400°C превращалось 4,5% изобутанола.

Молярные%	Исходная смесь	300°C	350°C	400°C	450°C
Изобутанол	99,35	98,93	98,99	95,51	86,22
2-Бутанон	0,55	0,61	0,29	0,42	0,45
1-Бутанол	0,07	0,07	0,07	0,06	0,05
2-Бутанол		0,02	0,02	0,09	0,13
Изобутиральдегид		0,1-0,31	0,43	2,59	8,24
Изобутен+1-бутен		0,04	0,18	1,05	3,39
2-Бутены			0,02	0,12	0,42
Пропан	0,01	0,01		0,07	0,6
Метан				0,02	0,14

Таблица 1. Анализ уходящего потока на выходе из зоны нагрева

Соотношение поверхности A(H₂)/A(N₂) и соотношение "H₂ на выходе/изо-C₄OH на входе" позволяют определить обстоятельства реакции дегидрогенизации и влияние на нее температуры.

Описание установки для катализитических испытаний и катализаторы, применяемые в примерах 2-5

Примеры 2-5 осуществляли на испытательной установке, содержащей неподвижный слой, функционирующий по принципу "down flow" (нисходящий поток), то есть в режиме нисходящего потока. Катализатор загружали в форме экструдированных элементов длиной 3 мм в реактор из нержавеющей стали 316L с внутренним диаметром 13 мм.

Затем катализатор активировали при 450°C с расходом 6 л/ч воздуха в течение часа после подъема температуры со скоростью 10°C/мин и далее температуру снижали до температуры испытания с расходом 6 л/ч азота для удаления воздуха, находившегося в системе, перед вводом исходной смеси.

Исходную смесь испаряли в устройствах, нагретых до 150-180°C и находящихся до 30 реактора, и затем вводили в катализитический реактор. Каждое из значений температуры и РРН выдерживали в течение не менее 24 ч (минимальная продолжительность испытания составляла 96 ч). Катализатор регенерировали несколько раз в среде воздуха при 500°C.

Катализатор А получали совместным смешиванием 80% феррьерита с атомным соотношением Si/Al, равным 20, и 20% кремнекислого связующего вещества. Твердое 35 вещество экструдировали, сушили при 80°C в течение 12 ч и далее прокаливали в среде сухого воздуха в течение 2 ч при 600°C. Полученный катализатор А имел удельную поверхность SBET 321 м²/г, объем мезопор 0,11 см³/г, объем макропор 0,35 см³/г и объем микропор 0,11 см³/г.

Пример 2

Дегидратация исходной смеси "изобутанол/вода" с массовым соотношением 95/5 на катализаторе А и на катализаторе В. Этим примером демонстрируется положительный эффект предварительного коксования.

Катализатор В получали совместным смешиванием 80% феррьерита с атомным соотношением Si/Al, равным 10, и 20% кремнекислого связующего вещества. Твердое 45 вещество экструдировали, сушили при 80°C в течение 12 ч и далее прокаливали в среде сухого воздуха в течение 2 ч при 600°C. Полученный катализатор В имел удельную поверхность SBET 320 м²/г, объем мезопор 0,09 см³/г, объем макропор 0,19 см³/г и

объем микропор $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$.

Катализаторы сначала испытывали без предварительного коксования при давлении 0,2 МПа, с РРН 3 ч^{-1} и при средневзвешенной температуре (ТМР) 350°C .

Те же самые катализаторы были подвергнуты предварительному коксованию с исходной смесью "изобутанол+вода" при давлении 1,2 МПа, ТМР 350°C и с РРН 3 ч^{-1} в течение 6 ч и затем были испытаны при давлении 0,2 МПа, с РРН 3 ч^{-1} и при ТМР 350°C . Были определены эксплуатационные характеристики катализаторов, подвергнутых или не подвергнутых предварительному коксованию. Результаты для обоих подвергнутых или не подвергнутых предварительному коксованию катализаторов А и В представлены в таблице, приведенной далее. Приведенные далее данные получены через 6 ч воздействия исходной смеси. Под $C_3=$ понимают пропен, под $C_4=$ понимают бутены, а под C_5+ понимают углеводороды, содержащие по меньшей мере 5 атомов углерода.

Описание		Селективность по изобутену, %	Выход по линейным бутенам, масс.-%*	Селективность по $C_3=$, %	Селективность по C_5+ , %	Селективность по $C_4=$, %	Конверсия изобутанола, %	Содержание линейных бутенов в олефинах C_4 , %
Катализатор А	Без коксования	24,5	72,4	0,05	2,4	96,9	100,0	74,7
	С коксованием	18,7	80,6	0,0	0,4	99,5	99,9	81,2
Катализатор В	Без коксования	24,9	50,1	2,03	19,7	75	100	50,1
	С коксованием	18,2	80,5	0,05	1,0	98	99,7	80,4

* Расчет осуществлен по углероду без учета фракции удаленной воды.

В случае катализатора, подвергнутого предварительному коксованию с исходной смесью, конверсия спирта остается полной, селективность по общим бутенам увеличена за счет значительного уменьшения селективности по соединениям C_5+ и $C_3=$, при этом обычно допускают, что они образуются при димеризации-крекинге бутенов в пропилен в большей степени, чем C_5 . Таким образом, в случае цеолита при любом его исходном соотношении Si/Al и его начальной селективности предварительное коксование в выбранных условиях позволяет получать катализатор, являющийся значительно более селективным в отношении трансформации изобутанола в линейные бутены при ограничении образования продуктов более тяжелых, чем C_4 . Это позволяет доводить селективность изначально мало селективного катализатора до селективности более селективного катализатора.

Пример 3

Дегидратация исходной смеси "изобутанол/вода" с массовым соотношением 95/5 на катализаторе А. Этим примером демонстрируется, что феррьерит катализирует реакцию, в которой линейные олефины представляют собой первичный продукт реакции.

Рабочие условия и результаты по катализу приведены далее. В реакторе поддерживали рабочее давление, равное 0,2 МПа. Катализатор не был подвергнут предварительному коксованию. Были получены данные, усредненные по значениям за 24 ч.

Т	РРН	Селективность по изобутену	Селективность по C_5+	Селективность по $C_4=$	Конверсия спирта	Содержание линейных бутенов в олефинах C_4
°C	ч ⁻¹	%	%	%	%	%

300	21	23,65	2,2	97,4	99,1	75,7
300	12	24,16	2,4	97,3	99,8	75,2
300	5	25,24	2,6	97,0	100,0	74,0
300	3	27,43	3,2	96,3	100,0	71,5
300	1	32,34	5,0	94,1	100,0	65,6

5 * Другие вторичные продукты, позволяющие дополнить сумму значений селективности до 100%, главным образом представляют собой изобутиральдегид, изобутан и пропан/пропилен.

10 Увеличение РРН вызывает уменьшение селективности по изобутену и увеличение селективности по линейным бутенам. Это обстоятельство указывает на то, что изобутен не является первичным продуктом реакции, который претерпевает скелетную изомеризацию для образования линейных бутенов. В противоположность этому, именно линейные олефины являются первичными продуктами реакции. Катализатор по настоящему изобретению позволяет получать содержание линейных бутенов в общих бутенах, значительно превышающее значение, ожидаемое для термодинамического равновесия и находящееся в интервале от 45 до 55%, а также селективность по бутенам, превышающую 96% за исключением значения РРН 1 ч⁻¹. Дегидратация изобутанола является полной при любых рабочих условиях за исключением самого высокого значения РРН.

20 Пример 4

Дегидратация исходной смеси "1-бутанол/вода" с массовым соотношением 95/5 в исходной смеси "изобутанол/вода" с массовым соотношением 95/5 на катализаторе А. Этим примером демонстрируется, что катализатор по настоящему изобретению не благоприятствует скелетной изомеризации линейных бутенов.

25 Испытание осуществляли, используя исходную смесь в виде 1-бутанола, разбавленного 5% воды, или исходную смесь в виде изобутанола, разбавленного 5% воды, которым давали реагировать в присутствии катализатора А при рабочем давлении 0,2 МПа.

Катализатор А подвергали предварительному коксование при 30 350°C и с РРН 3 ч⁻¹ в течение 6 ч. Таким образом, катализатор применяли согласно настоящему изобретению.

ТМР, °С	РРН, ч ⁻¹	Селективность по изобутену, %	Селективность по C5+, %	Селективность по C4=, %	Конверсия спирта, %	Содержание линейных бутенов в олефинах C4, %
Исходная смесь "1-бутанол/вода"						
350	6	12,6	2,6	97,0	99,9	84,1
375	6	15,6	2,2	97,3	100,0	81,7
375	12	10,3	1,9	97,9	99,9	87,6
350	3	7,9	1,2	98,6	100,0	90,6
Исходная смесь "изобутанол/вода"						
350	6	19,8	0,6	99,1	99,1	80,1
375	6	20,9	0,4	99,4	99,5	78,9
375	12	20,4	0,3	99,5	99,0	79,5
350	3	18,7	0,4	99,5	99,7	81,2

45 Следует отметить, что испытание при 350°C и с РРН 6 ч⁻¹ в случае исходной смеси "изобутанол/вода" на катализаторе, применяемом согласно настоящему изобретению, может сравняться с примером 1 заявки WO 2011/113834, см. второй столбец. На практике WHSV в этом описании рассчитывали относительно массы феррьерита. Значения РРН в таблице настоящего описания рассчитывали относительно катализатора, содержащего

20% связующего вещества и 80% феррьерита. Следовательно, РРН 6 ч-1 соответствует значению WHSV согласно WO 2011/113834, равному $6/0,8=7,5$. При этом наблюдается лучшая селективность по C4= и значительно большее содержание линейных бутенов в олефинах C4 в случае катализатора, применяемого согласно настоящему изобретению.

5 Катализатор, применяемый по настоящему изобретению, позволяет получать содержание линейных бутенов в общих бутенах, значительно превышающее значение, ожидаемое для термодинамического равновесия, и находящееся в интервале от 45 до 55%, а также селективность по бутенам, превышающую 97%. Дегидратация изобутанола является полной при любых рабочих условиях. Селективность по линейным бутенам 10 является почти равной селективности, достигаемой в случае бутанольной или изобутанольной исходной смеси. Катализатор не благоприятствует скелетной изомеризации линейных бутенов в изобутен даже при увеличении время контакта (при уменьшении РРН). Это обстоятельство указывает на то, что катализатор на основе феррьерита, применяемый согласно настоящему изобретению, обладает селективностью 15 особой направленности, благоприятствующей образованию линейных бутенов, а не изобутена в случае исходного изобутанола или 1-бутанола в выбранных рабочих условиях.

Пример 5 (сравнительный)

Этим примером демонстрируется положительный эффект цеолитов структурного 20 типа FER, обладающих каналами в 8 и 10 MR, по сравнению с цеолитами структурных типов TON и MTT, обладающими только каналами в 10 MR.

Было осуществлено сравнение четырех цеолитов структурного типа FER (двухмерные феррьериты с каналами в 8-10 MR), содержащих каналы в 10 MR, типа TON (одномерный Nu-10 с каналами в 10 MR) и типа MTT (одномерный ZSM-23 с каналами 25 в 10 MR). Эти цеолиты были испытаны в форме порошка крупностью 400-500 мкм при TMP 350°C и с РРН 3 ч⁻¹ при давлении 0,2 МПа.

30 Катализаторы подвергали предварительному коксование с исходной смесью при давлении 1,2 МПа, 350°C и с РРН 3 ч⁻¹ в течение 6 ч. Таким образом, катализаторы А и В применяли согласно настоящему изобретению.

Обозначение катализатора	РРН, ч ⁻¹	Селективность по C3=, %	Селективность по C5+, %	Селективность по C4=, %	Конверсия изобутанола, %	Содержание линейных бутенов в олефинах C4, %
В	3	0,05	1,0	98	99,7	80,4
А	3	0,0	0,4	99,5	99,9	81,2
Nu-10, Si/Al=30	3	1,1	14,8	82,7	100,0	57,8
ZSM-23, Si/Al=22	3	8,2	59,5	16,5	99,3	44,5

35 Только феррьериты позволяют достигать значений содержания по линейным бутенам во фракции олефинов C4, превышающих значения для композиции в равновесном термодинамическом состоянии, а также высокую селективность по бутенам. В случае всех цеолитов конверсия спирта была полной. Цеолиты ZSM-23, напротив, имеют очень низкую селективность, благоприятствующую образованию C5+ и C3=. Цеолит Nu-10 является немного более селективным, но еще сильно благоприятствующим образованию вторичных продуктов.

Пример 6

45 Дегидратация исходной смеси "изобутанол/вода" с массовым соотношением 95/5 на катализаторе А. Этим примером демонстрируется, что феррьерит катализирует реакцию, в которой линейные олефины представляют собой первичный продукт реакции. Этим примером по сравнению с примером 3 демонстрируются положительные эффекты

предварительного коксования согласно настоящему изобретению при низкой температуре.

Рабочие условия и результаты по катализу приведены далее. В реакторе поддерживали рабочее давление, равное 0,2 МПа. Катализатор был подвергнут предварительному коксование. Были получены данные, усредненные по значениям за 24 ч.

T °C	P _{PH} ч ⁻¹	Селективность по изобутену		Селективность по C5+	Селективность по C4=	Конверсия спирта	Содержание линейных бутенов в олефинах C4
		%	%				
300	21	22,51	0,2	99,7	99,0	85,1	
300	12	23,04	0,3	99,6	99,5	85,0	
300	5	24,12	0,4	99,5	99,6	84,6	
300	3	26,31	0,4	99,5	99,8	84,5	
300	1	30,14	0,6	98,9	100,0	82,8	

* Другие вторичные продукты, позволяющие дополнить сумму значений селективности до 100%, главным образом представляют собой изобутиральдегид, изобутан и пропан/пропилен.

Аналогично примеру 3 увеличение P_{PH} вызывает уменьшение селективности по изобутену и увеличение селективности по линейным бутенам. Это обстоятельство указывает на то, что изобутен не является первичным продуктом реакции, который претерпевает скелетную изомеризацию для образования линейных бутенов. Катализатор по настоящему изобретению позволяет получать содержание линейных бутенов в общих бутенах, значительно превышающее значение, ожидаемое для термодинамического равновесия, и находящееся в интервале от 45 до 55%, а также селективность по бутенам, превышающую в случае катализатора, подвергнутого предварительному коксование, 99% за исключением значения P_{PH} 1 ч⁻¹. Дегидратация изобутанола является полной при любых рабочих условиях за исключением самого высокого значения P_{PH}.

Сравнительно с примером 3 вследствие предварительного коксования наблюдается значительное улучшение общей селективности по олефинам C4=. Кроме того, имеется менее заметный выигрыш в степени изомеризации (снижение остаточного изобутена) за счет небольшой потери активности.

(57) Формула изобретения

1. Способ изомеризационной дегидратации исходной смеси, содержащей от 40 до 100 масс.% первичного спирта, замещенного в положении 2 алкильной группой, выбранного из изобутанола, 2-метил-1-бутанола и их смесей, причем способ включает по меньшей мере следующие стадии:

а) компримирование исходной смеси и затем подогрев компримированной исходной смеси посредством теплообмена с дегидратированным потоком, выходящим со стадии с), в теплообменнике с целью получения подогретой исходной смеси;

б) испарение подогретой исходной смеси путем смещивания с разбавляющим потоком, выходящим со стадии f), причем соотношение массовых расходов разбавляющего потока и подогретой исходной смеси находится в интервале от 5/95 до 60/40;

с) дегидратация потока, выходящего со стадии б), по меньшей мере в одном реакторе дегидратации в газовой фазе при средневзвешенной температуре в интервале от 250 до 375°C, при давлении в интервале от 0,2 до 1 МПа и при WHSV в интервале от 1 до 18 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего цеолит типа феррьерита, причем указанный катализатор предварительно коксуют in situ или ex situ, с целью получения на выходе

дегидратированного потока;

5 д) охлаждение исходящего дегидратированного потока по меньшей мере на трех последовательных ступенях теплообмена по меньшей мере с потоком воды, выходящим со стадии е), затем с компримированной исходной смесью стадии а) и далее с хладагентом с целью получения охлажденного уходящего потока;

10 е) декантация охлажденного уходящего потока с разделением на водную и органическую фракции, причем одну часть водной фракции отводят в виде продувки для обработки за пределами способа дегидратации, а другую часть, образующую уходящий поток воды, рециркулируют через стадию f);

15 10 f) рециркуляция потока воды, выходящего со стадии е), и по меньшей мере частичное испарение за счет теплообмена в теплообменнике с дегидратированным потоком, выходящим со стадии с), отделение жидкой фракции, в случае ее возможного наличия, и затем компримирование и перегрев паровой фракции с целью формирования разбавляющего потока, причем разбавляющий поток рециркулируют на стадию b);

15 15 g) разделение органической фракции, выделенной на стадии е), по меньшей мере в одной дистилляционной колонне с целью получения уходящего потока алканов и уходящего потока тяжелых углеводородов.

20 2. Способ по п. 1, в котором катализатор стадии с) подвергают предварительному коксованию с исходной смесью, содержащей первичный спирт, замещенный в положении

25 2 алкильной группой, при парциальном давлении этого первичного спирта, строго превышающем парциальное давление в исходной смеси способа по п. 1, при средневзвешенной температуре, строго превышающей рабочую температуру и находящейся в интервале от 250 до 450°C, при давлении в интервале от 0,1 до 3 МПа, с WHSV в интервале от 0,1 до 10 ч^{-1} и продолжительностью в интервале от 1 до 30 ч.

25 3. Способ по п. 1, в котором катализатор стадии с) подвергают предварительному коксованию с исходной смесью, содержащей первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, при парциальном давлении этого первичного спирта, строго превышающем парциальное давление в исходной смеси способа по п. 1, при средневзвешенной температуре, строго меньшей рабочей температуры и находящейся

30 30 в интервале от 200 до 350°C, при давлении, строго превышающем рабочее давление и находящемся в интервале от 0,1 до 3 МПа, с WHSV в интервале от 0,1 до 10 ч^{-1} и продолжительностью в интервале от 1 до 30 ч.

35 4. Способ по п. 1, в котором катализатор стадии с) подвергают предварительному коксованию с первичным спиртом, замещенным в положении 2 алкильной группой, при средневзвешенной температуре, строго превышающей рабочую температуру и находящейся в интервале от 250 до 450°C, при давлении в интервале от 0,1 до 3 МПа, с WHSV в интервале от 0,1 до 10 ч^{-1} и продолжительностью в интервале от 1 до 30 ч, указанный первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, составляет меньше 1 масс.% соединений, отличающихся от этого первичного спирта.

45 5. Способ по п. 1, в котором катализатор стадии с) подвергают предварительному коксованию с первичным спиртом, замещенным в положении 2 алкильной группой, при средневзвешенной температуре, строго меньшей рабочей температуры и находящейся в интервале от 200 до 350°C, при давлении, строго превышающем рабочее давление и находящемся в интервале от 0,1 до 3 МПа, с WHSV в интервале от 0,1 до 10 ч^{-1} и продолжительностью в интервале от 1 до 30 ч, указанный первичный спирт, замещенный в положении 2 алкильной группой, составляет меньше 1 масс.% соединений, отличающихся от этого первичного спирта.

6. Способ по п. 1, в котором катализатор стадии с) подвергают предварительному коксованию с потоком тяжелых углеводородов, выходящим со стадии г) разделения, при средневзвешенной температуре, строго превышающей рабочую температуру и находящейся в интервале от 250 до 450°C, при давлении в интервале от 0,1 до 3 МПа,

⁵ с WHSV в интервале от 0,1 до 10 ч⁻¹ и продолжительностью в интервале от 1 до 30 ч.

7. Способ по п. 1, в котором катализатор стадии с) подвергают предварительному коксованию с потоком тяжелых углеводородов, выходящим со стадии г) разделения, при средневзвешенной температуре, строго меньшей рабочей температуры и находящейся в интервале от 200 до 350°C, при давлении, строго превышающем рабочее давление и находящемся в интервале от 0,1 до 3 МПа, с WHSV в интервале от 0,1 до 10 ч⁻¹ и продолжительностью в интервале от 1 до 30 ч.

8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором одну и ту же печь применяют для нагрева смеси "подогретая исходная смесь/разбавляющий поток" в ходе стадии б) и для перегрева компримированной паровой фракции, причем последнюю перегревают в горячей части печи, в то время как указанную ранее смесь доводят до требуемой температуры в холодной части.

20

25

30

35

40

45