



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2008114834/04, 14.09.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.09.2006(30) Конвенционный приоритет:
16.09.2005 JP 2005-270323(45) Опубликовано: **27.12.2009** Бюл. № 36(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 6307117 B1, 23.10.2001. US 6977321 B1, 20.12.2005. WO 2006009099 A1, 26.01.2006. RU 97108555 A, 27.04.1999.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **16.04.2008**(86) Заявка РСТ:
JP 2006/318297 (14.09.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2007/032448 (22.03.2007)Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ТАКАМАЦУ Йосиказу (JP),
НОМУРА Коудзи (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**АСАХИ КАСЕИ КЕМИКАЛЗ
КОРПОРЕЙШН (JP)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения этилена и пропилена путем контактирования углеводородного вещества, которое включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%, с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе с неподвижным слоем катализатора, для каталитической конверсии, по меньшей мере, одного олефина, содержащего от 4 до 12 атомов углерода, где цеолитсодержащий формованный катализатор удовлетворяет следующим требованиям с (1) по (7): (1) цеолит представляет собой цеолит с промежуточным

размером пор, и размер его пор составляет от 5 до 6,5 ангстрем, (2) количество протонов в цеолите составляет 0,02 ммол или меньше на грамм цеолита, (3) цеолит содержит, по крайней мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, относящихся к IV группе Периодической таблицы, (4) молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия в цеолите составляет от 800 до 2000, (5) цеолитсодержащий формованный катализатор включает оксид кремния в качестве связующего, (6) предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора составляет, по меньшей мере, 2,5 Н/мм, (7) содержание натрия в цеолитсодержащем формованном

катализаторе, как катализаторе Н-обменного типа, составляет 500 частей на млн. или меньше. Применение данного способа предполагает использование катализатора, обладающего великолепными свойствами, такими как производительность и селективность, обладает устойчивостью к

деградации вследствие коксования и к деградации в процессе регенерации, который предназначен для получения этилена и пропилена по методу каталитической конверсии из углеводородного вещества. 7 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2 3 7 7 2 3 1 C 1

RU 2 3 7 7 2 3 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 4/06 (2006.01)*C07C 11/04* (2006.01)*C07C 11/06* (2006.01)*C10G 11/05* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008114834/04, 14.09.2006**(24) Effective date for property rights:
14.09.2006(30) Priority:
16.09.2005 JP 2005-270323(45) Date of publication: **27.12.2009 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **16.04.2008**(86) PCT application:
JP 2006/318297 (14.09.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/032448 (22.03.2007)Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**TAKAMATsU Josikazu (JP),
NOMURA Koudzi (JP)**

(73) Proprietor(s):

**ASAKHi KASEI KEMIKALZ KORPOREJShN
(JP)****(54) METHOD OF PRODUCING ETHYLENE AND PROPYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing ethylene and propylene by bringing hydrocarbon material, which contains at least one olefin which contains from 4 to 12 carbon atoms, in an amount of at least 20 wt %, into contact with a zeolite-containing moulded catalyst in a fixed-bed reactor for catalytic conversion of at least one olefin, which contains from 4 to 12 carbon atoms, where the zeolite-containing moulded catalyst meets the following requirements from (1) to (7): (1) the zeolite has intermediate pore size ranging from 5 to 6.5 Å, (2) there are at most 0.02 mmol protons per gram of zeolite, (3) the zeolite contains at least one metal chosen from a group consisting of metals related to group IB of the periodic table, (4) molar

ratio silicon oxide/aluminium oxide in the zeolite ranges from 800 to 2000, (5) the zeolite-containing moulded catalyst contains silicon oxide as binder, (6) lateral compression breaking strength of the zeolite-containing moulded catalyst is at least 2.5 N/mm, (7) sodium content in the zeolite-containing moulded catalyst, as H-exchange type catalyst, is 500 parts per million or less.

EFFECT: use of a catalyst with excellent properties such as efficiency and selectivity, resistance to degeneration as a result of coking and to degeneration during regeneration, where the catalyst is designed for synthesis of ethylene and propylene through catalytic conversion of hydrocarbon material.

8 cl, 3 tbl, 1 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения этилена и пропилена путем каталитической конверсии из углеводородного вещества. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения этилена и пропилена из углеводородного вещества путем его контактирования с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе с неподвижным слоем катализатора, с целью проведения каталитической конверсии.

Уровень техники

Известно множество способов проведения каталитической конверсии олефинсодержащего углеводородного вещества с использованием цеолитсодержащего катализатора; и, таким образом, имеется множество сообщений, относящихся к способам получения этилена и пропилена посредством каталитической конверсии из олефинсодержащего углеводородного вещества с использованием цеолитсодержащего катализатора.

Тем не менее, эффективное и стабильное в течение длительного времени производство этилена и пропилена посредством каталитической конверсии из олефинсодержащего углеводородного вещества с использованием цеолитсодержащего катализатора было трудно осуществимо по следующим причинам.

Этилен и пропилен являются промежуточными соединениями в процессе преобразования олефинов в ароматические углеводороды в присутствии цеолитного катализатора, и они превращаются в ароматические углеводороды в результате протекания последующих реакций. Таким образом, в том случае, когда этилен и пропилен получают путем каталитической конверсии из олефинсодержащего углеводородного вещества с использованием цеолитсодержащего катализатора, для получения высокого выхода продукта активность катализатора и условия проведения реакции должны строго контролироваться. В частности, если активность катализатора слишком высока или же если время контактирования слишком велико, то образовавшийся этилен и пропилен будут превращаться в ароматические углеводороды в результате протекания последующих реакций. Напротив, если активность катализатора слишком низка или же если время контактирования слишком мало, то выход этилена и пропилена будет низким.

С другой стороны, олефины обладают высокой реакционной способностью, и когда олефинсодержащее углеводородное вещество подвергают каталитической конверсии в присутствии цеолитсодержащего катализатора, то на поверхности катализатора могут образовываться углеродистые отложения (коксование). Таким образом, при проведении длительных реакций конверсии катализатор может деградировать из-за коксования (деградация вследствие коксования), и активность катализатора может скоро понизиться.

Катализатор, активность которого снизилась в результате деградации, вызванной коксованием, обычно может быть восстановлен до его исходной каталитической активности путем нагревания катализатора в присутствии кислородсодержащего газа, в результате чего корка кокса выгорает. Тем не менее, при повторном проведении операции регенерации, активность катализатора не может быть эффективно восстановлена. Это вызвано тем, что в процессе проведения вышеуказанной регенерации при сгорании кокса образуется водяной пар, а когда цеолит нагревают в присутствии водяного пара, то алюминий, который является активным центром цеолита, высвобождается из кристаллов цеолита и, таким образом, катализатор постоянно деградирует (деградация в процессе регенерации).

Как указано ранее, коксование очень часто возникает в процессе каталитической конверсии олефинсодержащего углеводородного вещества с использованием цеолитсодержащего катализатора и, таким образом, требуется частая регенерация катализатора, и очень часто может возникать деградация в процессе регенерации.

В патентном документе 1 раскрывается способ конверсии парафина, олефина и/или циклопарафина (нафтена), содержащего, по меньшей мере, 5 атомов углерода, в ароматический углеводород, этилен и пропилен при использовании катализатора протонного типа ZSM-5. В указанном способе, несмотря на то, что ароматический углеводород может быть получен с относительно высоким выходом, выход этилена и пропилена низок.

В патентном документе 2 раскрывается способ конверсии олефина и парафина, содержащих от 2 до 4 атомов углерода, в ароматический углеводород, этилен и пропилен при использовании катализатора протонного типа ZSM-5. И в этом способе ароматический углеводород может быть получен с относительно высоким выходом, однако выход этилена и пропилена низок.

В патентных документах 3 и 4 раскрывается способ конверсии бутена в этилен и пропилен при использовании молекулярных сит алюмофосфатного типа. Однако и в этом способе выход этилена и пропилена является низким.

В патентном документе 5 раскрывается способ получения этилена и пропилена путем контактирования углеводородного вещества в виде смеси парафина и олефина, содержащего, по меньшей мере, 4 атома углерода и имеющего специфический состав, с использованием цеолита протонного типа ZSM5. Однако в указанном способе, поскольку степень конверсии является низкой, большая часть не прореагировавшего вещества должна рециклироваться.

В патентном документе 6 раскрывается способ конверсии углеводорода, содержащего от 3 до 20 атомов углерода, в этилен и пропилен с использованием специфического фосфорсодержащего цеолита ZSM5 протонного типа. Однако в указанном способе, если в качестве исходного вещества используют олефин, то подтверждаются лишь технические характеристики в течение 1 минуты после начала подачи исходных веществ.

Общей особенностью всех вышеуказанных способов является то, что используют цеолит протонного типа. В общем случае цеолит протонного типа обладает большой кислотной силой, вследствие чего этилен и пропилен при протекании последующих реакций легко могут превращаться в ароматический углеводород, и выход этилена и пропилена трудно повысить. Кроме того, если используют олефинсодержащее углеводородное вещество, то это часто приводит к деградации вследствие коксования и деградации в процессе регенерации.

В патентном документе 7 раскрывается не содержащий ионов водорода цеолитный катализатор, который отличается от обычных протонсодержащих цеолитных катализаторов, и раскрывается способ применения указанного катализатора для конверсии углеводородного вещества в этилен, пропилен и моноциклический ароматический углеводород.

Применяемый в указанном способе катализатор эффективен, поскольку медленно деградирует в процессе регенерации и, тем не менее, он все еще не способен решить проблему деградации вследствие коксования. Таким образом, когда обработке подвергают углеводородное вещество, которое содержит большое количество олефина, он часто приводит к деградации катализатора вследствие коксования.

В патентном документе 8 раскрывается способ конверсии олефина, содержащего

от 4 до 12 атомов углерода, в этилен и пропилен с использованием апротонного цеолита с промежуточным размером пор, который содержит металл IV группы и в котором молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия составляет в диапазоне от 200 до 5000. Однако в указанном патентном документе ничего не говорится о
 5 значительном влиянии формованного катализатора на рабочие характеристики катализатора в зависимости от способа формования катализатора и о негативном влиянии формованного катализатора на каталитические способности в зависимости от способа формования катализатора.

10	Патентный документ 1	JP-A-49-41322
	Патентный документ 2	JP-A-50-49233
	Патентный документ 3	Патент США № 4527001
	Патентный документ 4	Патент США № 4613721
	Патентный документ 5	JP-A-3-27327
15	Патентный документ 6	JP-A-6-73382
	Патентный документ 7	WO 1996/013331
	Патентный документ 8	WO 2000/010948

Описание изобретения

Задачи, которые решает настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения этилена и пропилена из углеводородного вещества путем каталитической конверсии, в частности к способу получения этилена и пропилена из углеводородного вещества путем каталитической
 25 конверсии, который включает контактирование углеводородного вещества, содержащего, по меньшей мере, один олефин, имеющий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%, с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе, при этом получают этилен и пропилен за счет каталитической конверсии, по меньшей мере, одного олефина, содержащего от 4
 30 до 12 атомов углерода.

В предлагаемом способе, если в качестве катализатора применяют цеолит протонного типа, то этилен и пропилен в результате последующих реакций легко превращаются в ароматический углеводород, поскольку катализатор в общем случае
 35 обладает большой кислотной силой, а потому трудно улучшить выход этилена и пропилена. Кроме того, если используют олефинсодержащее углеводородное вещество, то это может вызвать другую проблему, которая заключается в том, что легко может происходить деградация вследствие коксования и деградация в процессе регенерации.

Одним примером применения предложенного недавно апротонного цеолита является Патентный документ 8. Однако в Патентном документе 8 вообще ничего не
 40 сказано о прочности цеолитсодержащего формованного катализатора, которая важна в том случае, когда каталитическую конверсию проводят в простом адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора. В документе подробно описывается
 45 активность и устойчивость к деградации самого цеолита, однако ничего не говорится о том, сохраняет ли цеолит свои свойства после формования.

Исследования, проведенные авторами настоящего изобретения, показали, что если прочность цеолитсодержащего формованного катализатора мала, то это может
 50 вызывать некоторые проблемы, заключающиеся в том, что катализатор может образовывать порошок при загрузке в реактор с неподвижным слоем, и в том, что катализатор может растрескиваться в процессе регенерации, и при этом также образуется порошок. Если наблюдается порошкообразование катализатора, то это

может вызвать некоторые проблемы, заключающиеся в том, что давление в реакторе может возрасти, а вследствие этого текущее техническое обслуживание может осложниться, а также в том, что результаты проводимой реакции могут меняться вследствие каналирования.

С другой стороны, если цеолитсодержащий катализатор сформован слишком плотно, то катализатор может вызывать некоторые проблемы, заключающиеся в том, что диффузия в поры цеолита, входящего в состав катализатора, может замедлиться, а поэтому активность катализатора может снизиться, при этом также может уменьшиться его устойчивость к деградации. Таким образом, при осуществлении настоящего изобретения в промышленности необходим такой способ получения цеолитсодержащего формованного катализатора, в котором предотвращается порошкообразование катализатора с течением времени, а свойства исходного цеолита не ухудшаются.

Средства для решения задач

В связи с вышеизложенным, авторы настоящего изобретения провели интенсивные исследования, с целью решения указанной проблемы, и в результате обнаружили, что в том случае, когда в качестве связующего при формовании цеолита используют оксид кремния, когда предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора не ниже определенного уровня и когда концентрация натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе, как катализаторе Н-обменного типа, не выше определенного уровня, то проблем с порошкообразованием цеолитсодержащего формованного катализатора можно избежать, не ухудшая при этом свойств, присущих самому цеолитному катализатору, даже несмотря на то, что способ по настоящему изобретению осуществляют в промышленности в простом адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора; и в итоге авторы настоящего изобретения обнаружили, что этилен и пропилен можно устойчиво и эффективно получать в течение длительного периода времени по простой схеме; и таким образом авторы осуществили настоящее изобретение.

В частности, в настоящем изобретении предлагается способ получения этилена и пропилена, как описано ниже.

1. Способ получения этилена и пропилена путем контактирования углеводородного вещества, которое включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%, с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе с неподвижным слоем катализатора, с целью осуществления каталитической конверсии, по меньшей мере, одного олефина, содержащего от 4 до 12 атомов углерода, где цеолитсодержащий формованный катализатор удовлетворяет следующим требованиям с (1) по (6):

(1) цеолит представляет собой цеолит с промежуточным размером пор, и размер его пор составляет от 5 до 6,5 ангстрем,

(2) цеолит практически не содержит протон,

(3) цеолит содержит, по крайней мере, один металл, выбранный из группы, которая включает металлы, относящиеся к IV группе Периодической таблицы,

(4) цеолитсодержащий формованный катализатор включает оксид кремния в качестве связующего,

(5) предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора составляет, по меньшей мере, 2,5 Н/мм,

(6) содержание натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе, как катализаторе Н-обменного типа, составляет 500 м.д. или меньше.

2. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанному пункту 1, где углеводородное вещество включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 50 мас.% по отношению к массе углеводородного вещества.

3. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1 или 2, где цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе удерживает серебро и щелочной металл за счет ионного обмена и практически не содержит протон.

4. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1-3, где цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе выбран из группы, состоящий из цеолитов типа ZSM-5.

5. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1-4, где цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе имеет молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия, составляющее в диапазоне от 800 до 2000.

6. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1-5, где в качестве источника оксида кремния, используемого в качестве связующего при получении цеолитсодержащего формованного катализатора, применяют золь оксида кремния, размер частиц которого составляет в диапазоне от 5 до 40 нм.

7. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1-6, где цеолитсодержащий формованный катализатор перед его контактированием с углеводородным веществом подвергают термообработке при температуре не ниже, чем 500°C в присутствии водяного пара.

8. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1-7, где реактор с неподвижным слоем катализатора представляет собой адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора.

9. Способ получения этилена и пропилена по вышеуказанным пунктам 1-8, где условия проведения каталитической конверсии таковы, что температура реакции составляет в диапазоне от 500 до 580°C, парциальное давление углеводородного вещества составляет в диапазоне от 0,05 до 0,3 МПа, а среднечасовая скорость подачи сырья составляет в диапазоне от 2 до 10 ч⁻¹.

Преимущества, которые обеспечивает настоящее изобретение

При использовании цеолитсодержащего формованного катализатора по настоящему изобретению этилен и пропилен можно эффективно и устойчиво получать из углеводородного вещества на основе олефинов. Цеолитсодержащий формованный катализатор, который применяют в способе по настоящему изобретению, не ухудшает свойств катализатора, таких как чрезвычайно высокая стойкость к деградации, высокая активность, которыми обладает цеолитный катализатор по настоящему изобретению. Когда им заполняют реактор с неподвижным слоем, катализатор не образует порошка, а потому не вызывает проблем, связанных с каналированием, и прост в эксплуатации. Указанные свойства предоставляют значительные преимущества при осуществлении настоящего изобретения в промышленности.

Наилучший способ осуществления настоящего изобретения.

Ниже настоящее изобретение описывается подробно.

В способе по настоящему изобретению в качестве исходного вещества для получения этилена и пропилена применяют углеводородное вещество, которое включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%.

В способе по настоящему изобретению “углеводородное вещество” обозначает исходное вещество, которое по существу содержит, по крайней мере, одно соединение, выбранное из группы, которая включает углеводороды, имеющие от 1 до 12 атомов углерода, например, нормальные парафины, изопарафины, олефины, циклопарафины (нафтены) и циклопарафины, содержащие боковую алкильную группу, которая включает от 1 до 12 атомов углерода.

В способе по настоящему изобретению углеводородное вещество включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.% по отношению к массе углеводородного вещества.

Подразумевается, что термин “олефин” как существенный элемент способа по настоящему изобретению включает циклопарафины в дополнение к линейным, разветвленным и циклическим олефинам.

В том случае, когда содержание олефина составляет меньше, чем 20 мас.%, выход этилена и пропилена может быть недостаточным. Таким образом, в способе по настоящему изобретению углеводородное вещество включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%, предпочтительно, составляет, по крайней мере, 30 мас.%, более предпочтительно, составляет, по крайней мере, 40 мас.% и, наиболее предпочтительно, составляет, по крайней мере, 50 мас.%

Углеводородное вещество может включать в качестве примесей небольшое количество кислородсодержащих соединений, таких как трет-бутанол, метил-трет-бутиловый эфир, метанол.

Предпочтительными примерами углеводородного вещества, которое пригодно для использования в способе по настоящему изобретению, являются:

(1) фракция C4 и фракция C5, выделенные из продукта, который получают путем термического крекинга углеводородов нефти, таких как нефть; и фракции, полученные при частичном гидрировании диолефинов фракции C4 и фракции C5 в олефины;

(2) фракции, полученные путем частичного или полного разделения и удаления бутадиена и изобутена из фракции C4;

(3) фракции, полученные путем частичного или полного разделения и удаления изопрена и цикlopентадиена из фракции C5;

(4) фракция C4 и бензиновая фракция, выделенные из продукта, который получают путем каталитического крекинга углеводорода нефти в псевдоожиженном слое катализатора (FCC), такое как легкое масло низкого давления; и

(5) фракция C4 и бензиновая фракция, выделенные из установки для коксования.

Одно или несколько указанных веществ, могут применяться по настоящему изобретению как индивидуально, так и в комбинации.

В способе по настоящему изобретению вышеуказанное углеводородное вещество контактирует со специфическим цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе, с целью осуществления каталитической конверсии, по крайней мере, одного олефина, имеющего от 4 до 12 атомов углерода, который содержится в указанном углеводородном веществе, при этом образуется реакционная смесь, которая содержит этилен и пропилен, и этилен и пропилен выделяют из полученной реакционной смеси.

В способе по настоящему изобретению “цеолит с промежуточным размером пор”, размер пор в котором составляет от 5 до 6,5 ангстрем, используют в качестве цеолита в цеолитсодержащем формованном катализаторе.

Подразумевается, что термин “цеолит с промежуточным размером пор” обозначает “цеолит, размер пор которого является промежуточным между размером пор цеолита с малым размером пор, такого как, типично, цеолит типа А, и размером пор цеолита с большим размером пор, такого как, типично, морденит, или цеолит Х-типа или Y-типа”, и он содержит 10-членный кислородный цикл в своей кристаллической структуре.

Примерами цеолита с промежуточным размером пор являются ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38. Предпочтительными из них являются цеолиты типа ZSM-5, такие как ZSM-5, ZSM-11, ZSM-8, а также ZSM-38.

Кроме того, в настоящем изобретении могут быть использованы цеолиты, аналогичные ZSM-5 и ZSM-11, которые описаны в P.A.Jacobs and J.A.Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 33, pp. 167-215 (1987, Holland).

Из указанных цеолитов наиболее предпочтительным является ZSM-5.

Цеолитом в цеолитсодержащем формованном катализаторе по настоящему изобретению является такой цеолит, который практически не содержит протон.

“Практически не содержит протона” применительно к способу по настоящему изобретению означает, что количество протонов (количество кислоты) в цеолите, определяемое методом жидкофазного ионного обмена/титрования фильтрата, который рассматривается далее в настоящем описании, составляет 0,02 ммол или меньше на грамм цеолита. Предпочтительно количество протонов составляет 0,01 ммол или меньше на грамм цеолита.

Метод жидкофазного ионного обмена/титрования фильтрата описан в *Intrazeolite Chemistry*, “ACS Symp. Ser.”, 218, pp. 369-382 (1983, USA); *Journal of the Chemical Society of Japan*, [3], pp. 521-527 (1989).

В соответствии с указанным методом количество протонов в способе по настоящему изобретению можно определить следующим образом.

Цеолитсодержащий формованный катализатор, отоженный на воздухе, подвергают ионному обмену в водном растворе NaCl, а затем цеолит отделяют фильтрованием и получают фильтрат. Выделенный цеолит промывают чистой водой, все промывные воды собирают и объединяют с полученным выше фильтратом. Количество ионов водорода в полученной смеси определяют путем нейтрализующего титрования и полученное значение переводят в удельную величину по отношению к массе цеолита в цеолитсодержащем формованном катализаторе, и эта величина определяет количество ионов водорода в цеолите.

Известно, что типы цеолитов, содержащих ионы аммония и катионы поливалентных металлов (в частности, типы цеолитов, содержащие катионы редкоземельных металлов) образуют протоны при термообработке.

По указанной причине перед определением количества протонов по вышеуказанному способу цеолитсодержащий формованный катализатор должен быть отожен.

Цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе, который используют в способе по настоящему изобретению, представляет собой цеолит, содержащий, по крайней мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, относящихся к IB группе Периодической таблицы (далее называют “металлы IB группы”), т.е. медь, серебро, золото. Предпочтительно, металлом IB группы является медь, серебро и, наиболее предпочтительно, серебро.

“Периодическая таблица” в настоящем изобретении означает таблицу элементов, приведенную в *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th edition [(David R. Lide et al.,

опубликовано CRC Press Inc. (1994-1995)], pp. 1-15.

Приведенное выше выражение “содержащий металл IV группы” означает, что цеолит содержит металл IV группы в виде соответствующего катиона. Тем не менее, металл IV группы, помимо состояния металла в виде катиона, может также присутствовать в цеолите в любом другом его состоянии, отличном от его катиона; например, металл может присутствовать в цеолите в виде его оксида.

Один пример включения металла IV группы в цеолит заключается в обычной обработке цеолита, не содержащего металл IV группы, по методу ионного обмена. В том случае, когда металл IV группы включают в цеолит обработкой по методу ионного обмена, необходимо использовать соль металла IV группы. Соль металла IV группы включает, например, нитрат серебра, ацетат серебра, сульфат серебра, хлорид меди, сульфат меди, нитрат меди, хлорид золота.

Количество металла IV группы, которое должно находиться в цеолитсодержащем формованном катализаторе в виде катиона металла IV группы, строго не ограничивается, однако поскольку молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) в цеолите, который используют по настоящему изобретению, составляет в диапазоне от 800 до 2000 и поскольку металл удерживается посредством ионного обмена, то содержание металла IV группы, естественно, должно определяться емкостью обмена и содержанием цеолита в цеолитсодержащем формованном катализаторе. Таким образом, если количество выражается в терминах степени обмена с катионом металла IV группы по отношению к центру обмена цеолита и если степень обмена является низкой, то активность недостаточна. Когда степень обмена повышается, то нагрузка на ионный обмен и процесс получения могут оказаться значительными. Поэтому в общем случае количество металла IV группы может составлять в диапазоне от 5% до 80%, предпочтительно, от 25% до 75%, более предпочтительно, от 30% до 70%.

Содержание металла IV группы в цеолите можно определить любым известным способом, например, методом рентгеновского флуорометрического анализа.

Как уже указано выше, цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе по способу настоящего изобретения представляет собой такой цеолит, который практически не содержит протоны, а потому центр ионного обмена в нем, сохраняющийся после обмена на катион металла IV группы, путем ионного обмена заменяется катионом, по крайней мере, одного металла, выбранного из щелочных металлов и щелочноземельных металлов. Он, предпочтительно, заменяется катионом, по крайней мере, одного металла, выбранного из щелочных металлов, более предпочтительно, он заменяется катионом, по крайней мере, одного металла, выбранного из группы, которая включает натрий и калий.

Таким образом, цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе по способу настоящего изобретения должен одновременно содержать, по крайней мере, один металл, выбранный из щелочных металлов и щелочноземельных металлов, и металл IV группы.

Для включения в цеолит, по крайней мере, одного металла, выбранного из щелочных металлов и щелочноземельных металлов, пригоден способ обработки по типу ионного обмена, который позволяет удержать соответствующий катион в цеолите.

Содержание, по крайней мере, одного металла, выбранного из щелочных металлов и щелочноземельных металлов, варьирует в зависимости от типа металла, однако поскольку металл удерживается за счет ионного обмена, то его содержание,

естественно, должно определяться емкостью обмена, содержанием цеолита в цеолитсодержащем формованном катализаторе и количеством металла IV группы, которое удерживается за счет ионного обмена.

При приготовлении цеолитсодержащего формованного катализатора по настоящему изобретению порядок и частота процесса включения в цеолит, по крайней мере, одного металла, выбранного из щелочных металлов и щелочноземельных металлов, и процесса включения в цеолит металла IV группы специально не ограничиваются. Тем не менее, в любом случае необходимо, чтобы металл, включенный в цеолит, практически не содержал протон, как уже было указано ранее.

Например, когда цеолитсодержащий формованный катализатор по настоящему изобретению, который необходимо приготовить, является катализатором катионообменного типа серебро/натрий, то в том случае, если в цеолитсодержащем формованном катализаторе присутствует щелочной компонент, часть серебра не может удерживаться в виде катиона серебра; а потому цеолит должен быть перед формованием превращен в цеолит протонного типа. Поэтому один предпочтительный способ его получения заключается в следующем: цеолитсодержащий формованный катализатор, в котором формованный цеолит представляет собой цеолит протонного типа, вначале превращают в цеолит натриевого типа (предпочтительно, при использовании водного раствора нитрата натрия) и катализатор, таким образом, превращается в катализатор натриевого типа (апротонный катализатор), а затем в него вводят серебро путем ионообменной обработки (предпочтительно, с использованием раствора нитрата серебра).

Молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) в цеолите в цеолитсодержащем формованном катализаторе в способе по настоящему изобретению непременно должно составлять в диапазоне от 800 до 2000.

Если молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия составляет меньше чем 800, то это нежелательно, поскольку деградация цеолитсодержащего формованного катализатора может ускоряться вследствие коксования после конверсии.

С другой стороны, когда молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия превышает 2000, то это может привести к значительным трудностям при получении катализатора. Для того чтобы сохранить высокую каталитическую активность цеолитсодержащего формованного катализатора с таким большим отношением оксид кремния/оксид алюминия, и для того, чтобы получить катализатор, содержащий серебро на том же уровне, необходимо увеличить ионно-обменное отношение цеолита. Однако, когда цеолитсодержащий формованный катализатор по настоящему изобретению путем ионно-обменной обработки превращают в катализатор апротонного типа, замещенный металлом IV группы, то эффективность обмена снижается с увеличением ионно-обменного отношения. Таким образом, цеолит, имеющий молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия, превышающее 2000, неблагоприятен для использования по настоящему изобретению.

Молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия в цеолите в цеолитсодержащем формованном катализаторе по настоящему изобретению, предпочтительно, составляет в диапазоне от 900 до 1800, более предпочтительно, составляет в диапазоне от 1000 до 1600.

Молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия в цеолите может быть определено известным способом, например, путем полного растворения цеолита в водном растворе щелочи или в водном растворе фтористоводородной кислоты с

последующим анализом полученного раствора методом плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии.

В качестве цеолита в цеолитсодержащем формованном катализаторе по настоящему изобретению пригоден также металлоалюмосиликат, в котором атом алюминия, составляющий скелет цеолита, частично замещен таким элементом как Ga, Fe, B, Cr; и металлосиликат, в котором атом алюминия, составляющий скелет цеолита, полностью замещен вышеуказанным элементом.

В этом случае содержание замещающего элемента в металлоалюмосиликате или металлосиликате переводят в молярное число алюминия, а затем рассчитывают молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия цеолита.

Если необходимо, цеолитсодержащий формованный катализатор по настоящему изобретению может дополнительно содержать, по крайней мере, один металл, выбранный из группы, которая включает металлы, относящиеся к группам IIb, III, Vb, VIb, VIIb, VIII, такие как V, Cr, Mo, W, Mn, Pt, Pd, Fe, Ni, Zn, Ga, с целью предотвращения деградации, вызванной коксованием, и увеличения выхода этилена и пропилена.

С целью дальнейшего улучшения его устойчивости к деградации, вызванной коксованием, цеолитсодержащий формованный катализатор в способе по настоящему изобретению может быть подвергнут термообработке при температуре не ниже, чем 500°C в присутствии водяного пара прежде, чем он будет контактировать с углеводородным веществом. Условия термообработки, предпочтительно, таковы, что температура составляет от 500°C до 900°C, а парциальное давление водяного пара составляет, по меньшей мере, 0,01 атм.

Цеолитсодержащий формованный катализатор по способу настоящего изобретения может претерпевать деградацию вследствие коксования, когда его используют для проведения конверсии в течение длительного периода времени, однако в общем случае, образовавшийся на катализаторе кокс может быть выжжен на воздухе или в смеси кислорода и инертного газа при температуре в интервале от 400 до 700°C, при этом катализатор, который претерпевает вызванную коксованием деградацию, может быть регенерирован (далее подобная обработка может обозначаться как "регенерация").

Цеолитсодержащий формованный катализатор в способе по настоящему изобретению может быть получен смешиванием цеолита с оксидом кремния, который служит в качестве связующего или формовочного разбавителя (основы), и формования полученной смеси, а полученный указанным образом формованный продукт применяют в качестве цеолитсодержащего формованного катализатора. Для формования катализатора пригодны способ формования прессованием и способ формования экструзией, однако предпочтительным является способ формования экструзией. В частности, цеолит смешивают и замешивают с источником связующего вещества, золя оксида кремния, а затем формуют путем экструзии с контролируемым количеством воды в получаемом брикете, после чего сушат и отжигают, получая цеолитсодержащий катализатор, сформованный способом экструзии.

Размер частиц золя оксида кремния, который пригоден в качестве источника связующего вещества при формовании цеолитсодержащего формованного катализатора, используемого в способе по настоящему изобретению, может зависеть от баланса между устойчивостью золя оксида кремния и прочностью формованного катализатора, однако в общем случае размер частиц золя может составлять в диапазоне от 5 до 40 нм, предпочтительно, в диапазоне от 7 до 30 нм, более

предпочтительно, в диапазоне от 10 до 20 нм.

Связующее на основе оксида кремния для цеолитсодержащего формованного катализатора, используемого в способе по настоящему изобретению, инертно по отношению к катализатору и не оказывает влияния на технические характеристики катализатора. Напротив, если в настоящем изобретении вместо связующего на основе оксида кремния применяют оксид алюминия или смешанный оксид кремния/алюминия, который обычно используют в качестве связующего для получения катализатора, то в таком случае связующее не является инертным по отношению к катализатору и может ускорять вызванную коксованием деградацию, а в результате катализатор может потерять свою чрезвычайно высокую устойчивость к коксованию, которая присуща цеолитным катализаторам.

Диаметр цеолитсодержащего формованного катализатора в способе по настоящему изобретению зависит от баланса между прочностью катализатора и падением давления при заполнении реактора катализатором. Если катализатор представляет собой катализатор, сформованный способом экструзии, то его диаметр, предпочтительно, может составлять от 1,5 мм до 5 мм. Длина формованного катализатора специально не ограничивается и, предпочтительно, может составлять от 3 мм до 15 мм.

Количество оксида кремния, который используют в качестве основы или связующего в цеолитсодержащем формованном катализаторе, применяемом в способе по настоящему изобретению может, предпочтительно, составлять от 10 до 90 мас.%, более предпочтительно, составлять от 20 до 50 мас.% по отношению к общей массе цеолита и основы или связующего.

Цеолитсодержащий формованный катализатор, используемый в способе по настоящему изобретению, после формования, предварительно превращают в катализатор Н-обменного типа, как указано выше. Содержание натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе, как катализаторе Н-обменного типа, в способе по настоящему изобретению составляет 500 частей на млн. или меньше, предпочтительно, составляет 400 частей на млн. или меньше, более предпочтительно, составляет 200 частей на млн. или меньше. Натрий из центра обмена цеолита практически полностью может быть удален путем ионного обмена при Н-обменной обработке. Таким образом, натрий в катализаторе в контексте настоящего изобретения означает общее суммарное количества натрия, содержащегося в золе оксида кремния, который добавляют в катализатор в качестве связующего, и натрия, оставшегося в центре обмена цеолита, который не подвергся ионному обмену.

Хотя до конца она и не понятна, однако причина, почему количество натрия оказывает влияние на рабочие характеристики катализатора, может заключаться в том, что натрий может ускорять спекание (агрегирование, коагуляцию) оксида кремния, который служит в качестве связующего, и поэтому способствовать формированию прочного каркаса, в результате чего прочность катализатора возрастает, однако, с другой стороны, прочный каркас будет препятствовать диффузии в поры цеолита, что вызывает снижение каталитической активности и уменьшение устойчивости катализатора к деградации вследствие коксования.

Предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора в способе по настоящему изобретению составляет, по крайней мере, 2,5 Н/мм, предпочтительно, составляет, по крайней мере, 4 Н/мм, более предпочтительно, составляет, по крайней мере, 6 Н/мм.

Предел прочности при боковом сжатии катализатора в настоящем изобретении

выражают величиной (Н/мм), которую рассчитывают путем деления найденного значения (Н) давления, с которым образец формованного катализатора сжимают и разрушают в поперечном направлении с помощью штифта, имеющего диаметр поверхности, с помощью которой оказывается давление, равный 3 мм, при этом
 5 предел прочности определяют с помощью твердомера (твердомер типа Кіуа), на диаметр поверхности, с помощью которой оказывается давление (3 мм). Предел прочности при боковом сжатии варьирует в зависимости от количества воды в цеолитсодержащем формованном катализаторе. Таким образом, предел прочности
 10 при боковом сжатии в контексте настоящего изобретения означает предел прочности при боковом сжатии, который получают при сушке цеолитсодержащего формованного катализатора при 120°C в течение 3 ч или больше и при измерении предела прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора, как указано выше.

15 Предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора в способе по настоящему изобретению составляет, по крайней мере, 2,5 Н/мм, а потому, например, даже если его используют в насыпном виде в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора и даже если его
 20 подвергают частым циклам реакция/регенерация, катализатор с трудом растрескивается и с трудом образует порошок, а потому его использование позволяет безопасно проводить длительные процессы.

Нет нужды говорить, что для получения цеолитсодержащего формованного катализатора в способе по настоящему изобретению, который обладает необходимым
 25 для использования по настоящему изобретению пределом прочности при боковом сжатии, важно контролировать способ формования, например, путем контролирования содержания воды при формовании способом экструзии, однако прочность в значительной степени зависит от физических свойств золя оксида
 30 кремния, который используют по настоящему изобретению в качестве связующего вещества. Щелочной ингредиент (натрий) в золе оксида кремния можно эффективно использовать для выражения прочности катализатора, однако, как указано ранее, присутствие натрия в катализаторе оказывает некоторое воздействие на рабочие характеристики катализатора, а потому он неблагоприятен в способе по настоящему
 35 изобретению. Размер частиц золя оксида кремния, который используют в качестве связующего вещества при формовании, специально задается, как указано выше. В способе по настоящему изобретению, если используют золь оксида кремния с размерами частиц в диапазоне от 5 до 40 нм, прочность катализатора может быть
 40 увеличена.

В способе по настоящему изобретению вышеуказанный цеолитсодержащий формованный катализатор загружают в реактор, в котором каталитической конверсии подвергают, по крайней мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов
 45 углерода. Каталитическую конверсию олефина, содержащего от 4 до 12 атомов углерода, преимущественно, осуществляют в условиях, при которых олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в исходном углеводородном веществе с высокой селективностью превращается в этилен и пропилен, а парафин, который также содержится в исходном углеводородном веществе, практически не участвует в
 50 реакции. Температура реакции, предпочтительно, составляет в диапазоне от 400 до 600°C, более предпочтительно, составляет в диапазоне от 500 до 580°C. Парциальное давление исходного углеводородного вещества, преимущественно, является низким и в общем случае составляет в диапазоне от 0,01 до 1 МПа, предпочтительно, в

диапазоне от 0,05 до 0,3 МПа. Среднечасовая скорость подачи, WHSV, исходного углеводородного вещества по отношению к массе цеолитсодержащего формованного катализатора, предпочтительно, составляет в диапазоне от 1 до 100 ч⁻¹, более предпочтительно, составляет в диапазоне от 2 до 10 ч⁻¹. Время контактирования углеводородного вещества и цеолитсодержащего формованного катализатора, предпочтительно, составляет 5 с или меньше, более предпочтительно, 1 с или меньше.

Исходное углеводородное вещество может представлять собой смесь с газом-разбавителем. Газ-разбавитель может быть инертным газом, таким как водород, метан, водяной пар, азот. Однако исходное вещество, предпочтительно, не разбавляют водородом. Водород, в частности, может применяться для предотвращения деградации катализатора, вызванной коксованием, однако в то же время он может оказать некоторое негативное воздействие, которое проявляется в том, что водород может гидрировать полученный пропилен и снижать чистоту пропилена (пропилен/(пропилен + пропан)). В способе по настоящему изобретению деградация катализатора вследствие коксования является низкой, и устойчивое осуществление процесса возможно даже без разбавления исходного вещества водородом, а потому желательно, чтобы исходное вещество не разбавлялось водородом.

В том случае, когда конверсию проводят в условиях, при которых парафин практически не принимает участие в реакции, конверсия олефина в исходном углеводородном веществе селективно ускоряется, в то время как конверсия парафина подавляется, и в результате можно предотвратить побочное образование метана, этана и пропана, получаемых при конверсии парафина, а потому из реакционной смеси легко можно выделить и очистить этилен и пропилен.

В способе по настоящему изобретению реактор, в котором исходное углеводородное вещество контактирует с цеолитсодержащим формованным катализатором, представляет собой реактор с неподвижным слоем катализатора.

Цеолитсодержащий формованный катализатор, который используют по настоящему изобретению, трудно поддается деградации вследствие коксования, а потому, даже при использовании в способе по настоящему изобретению реактора с неподвижным слоем катализатора, этилен и пропилен могут быть устойчиво получены в нем в течение длительного периода времени. Конверсия парафина является сильно эндотермической реакцией, однако конверсия олефина, в зависимости от условий проведения реакции, является слабо эндотермической реакцией или экзотермической реакцией. Таким образом, в том случае, когда исходное углеводородное вещество селективно взаимодействует в условиях, при которых вышеуказанный парафин практически не принимает участие в реакции, то нет необходимости подавать тепло в систему для поддержания протекания реакции и, таким образом, можно применять имеющий простую конструкцию одностадийный адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора.

Примеры

Настоящее изобретение более конкретно описывается со ссылкой на следующие примеры и сравнительные примеры, которые, тем не менее, не ограничивают настоящее изобретение.

Образцы в примерах и сравнительных примерах анализируют следующим образом.

(1) Определение протона методом жидкофазного ионного обмена/титрования фильтра

2,5 г цеолитсодержащего формованного катализатора, который измельчают в

ступке и отжигают на воздухе при температуре в диапазоне от 400 до 600°C, подвергают в течение 10 мин ионному обмену в 25 мл водного раствора NaCl (3,4 мол/л) при охлаждении льдом. Полученную смесь отфильтровывают, цеолит промывают с помощью 50 мл чистой воды и весь фильтрат, включая воду, которую используют для промывки, отделяют. Фильтрат (включая воду, которую используют для промывки) нейтрализуют титрованием водным 0,1N раствором NaOH, и количество протонов определяют по точке нейтрализации и из содержания цеолита в цеолитсодержащем формованном катализаторе, полученное указанным образом значение переводят в количество протонов по отношению к массе цеолита.

(2) Определение отношения оксид кремния/оксид алюминия в цеолите

0,2 г цеолита добавляют к 50 г 5N водного раствора NaOH. Смесь переносят в микроцилиндр из нержавеющей стали, снабженный внутренней трубкой из тефлона, и микроцилиндр герметично закрывают. Микроцилиндр помещают на масляную баню на период времени от 15 до 70 ч, чтобы полностью растворить цеолит. Полученный раствор цеолита разбавляют деионизованной водой и концентрацию кремния и алюминия в разбавленном растворе цеолита определяют с помощью плазменного атомно-эмиссионного спектрометра (спектрометр с индуктивно связанной плазмой, ICP). Из полученных данных рассчитывают молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия в цеолите.

ICP спектрометр и условия проведения измерений:

Прибор: JOBIN YVON (JY138 ULTRACE) от компании Rigaku Denki

Условия проведения измерений:

Длина волны определения кремния: 251,60 нм

Длина волны определения алюминия: 396,152 нм

Мощность плазмы: 1,0 кВт

Расход газа в распылителе: 0,28 л/мин

Газ внутри оболочки: от 0,3 до 0,8 л/мин

Охлаждающий газ: 13 л/мин

(3) Определение содержания натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе Н-обменного типа

Образец цеолитсодержащего формованного катализатора Н-обменного типа в количестве 0,2 г отвешивают в контейнер из тефлона и добавляют в него 6 мл азотной кислоты (особо чистый реагент с концентрацией 68%) и 1 мл фтористоводородной кислоты (особо чистый реагент), и образец разлагается и растворяется в следующих условиях: температура разложения 180°C, ВЧ мощность устройства для микроволновой обработки (ETHOS PLUS от компании Milestone General) составляет 1000 Вт в течение 50 мин.

После проведения растворения указанным способом полученный раствор цеолитсодержащего формованного катализатора разбавляют, добавив к нему 20 г деионизованной воды, и концентрацию натрия в разбавленной жидкости определяют с помощью плазменного атомно-эмиссионного спектрометра (ICP прибора), а затем рассчитывают концентрацию натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе.

(4) Предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора:

образец цеолитсодержащего формованного катализатора предварительно высушивают при 120°C в течение 3 ч или больше. С помощью автоматического твердомера типа Kiya (от компании Fujiwara Seisakusho), снабженного штифтом, имеющим диаметр поверхности, с помощью которой оказывается давление, равный 3

мм, измеряют давление, при котором образец формованного катализатора разрушается в поперечном направлении. Найденное значение (Н) делят на диаметр поверхности, с помощью которой оказывается давление (3 мм), и получают предел прочности (Н/мм) образца при боковом сжатии.

(5) Степень конверсии, выход:

степень конверсии (конверсия олефина в пересчете на бутен) рассчитывают из следующей формулы:

Степень конверсии = (концентрация олефина от C4 до C8 в исходном веществе - концентрация бутена в продукте) / (концентрация олефина от C4 до C8 в исходном веществе).

Выход этилена и пропилена выражают в виде концентрации этилена и пропилена (мас.%) в продукте.

Пример 1

Цеолит ZSM-5 H-обменного типа, молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия в котором составляет 1068 (измеряют методом ICP путем полного растворения цеолитсодержащего формованного катализатора), смешивают с золом оксида кремния от компании Nissan Chemical Industries, Snowtex ST-N (данные по каталогу: концентрация SiO₂, 20 мас.%; размер частиц, от 10 до 20 нм; содержание Na₂O, 0,04 мас.% или меньше), содержание воды в котором контролируется, и полученную смесь подвергают экструзии и формовке. Полученное формованное изделие сушат при 120°C в течение 6 ч, а затем отжигают при 550°C в течение 6 ч и получают цеолитсодержащий формованный катализатор (содержит 30 мас.% SiO₂ в качестве связующего, 1,6 ммФ х от 5 до 10 ммL). Полученный цеолитсодержащий формованный катализатор диспергируют в водном 1N растворе азотной кислоты (10 мл на грамм формованного цеолита) и подвергают в течение одного часа ионному обмену при комнатной температуре. Затем смесь отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая формованный катализатор ZSM-5/SiO₂ H-обменного типа.

Концентрацию натрия в полученном формованном катализаторе ZSM-5/SiO₂ H-обменного типа определяют по способу, включающему растворение во фтористоводородной кислоте, и она составляет 230 частей на млн. по массе.

Полученный формованный катализатор ZSM-5/SiO₂ H-обменного типа диспергируют в водном 1N растворе нитрата натрия (10 мл на грамм формованного цеолита) и трижды последовательно подвергают в течение одного часа ионному обмену при комнатной температуре. Затем смесь отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая формованный катализатор ZSM-5/SiO₂ Na-обменного типа. Его диспергируют в водном 0,00145N растворе нитрата серебра (10 мл на грамм формованного цеолита) и подвергают в течение 2 ч ионному обмену при комнатной температуре. Затем отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая катализатор А.

Содержание Ag в катализаторе А, которое определяют методом рентгеновского флуорометрического анализа, составляет 0,084 мас.%. В частности, количество катиона серебра (ионообменное отношение) относительно центра обмена цеолита (количество алюминия) составляет 36,6%.

С другой стороны, средняя величина предела прочности при боковом сжатии 30 частиц катализатора А, которую определяют с помощью твердомера типа Kiya, составляет 6,3 Н/мм.

Катализатор А помещают в изготовленный из хастеллоя С реактор, внутренний

диаметр которого составляет 27,2 ммФ, и обрабатывают водяным паром в течение 5 ч в следующих условиях: температура 650°C, скорость подачи водяного пара 218 г/ч, скорость подачи азота 220 норм. л/ч.

После обработки водяным паром количество протонов в катализаторе А определяют в соответствии с вышеописанным методом жидкофазного ионного обмена/титрования фильтрата, и оно составляет 0,0015 ммол на грамм цеолита.

60 г подвергнутого обработке водяным паром катализатора А помещают в изготовленный из хастеллоя С реактор, внутренний диаметр которого составляет 27,2 ммФ, при этом выходное отверстие трубчатого реактора снабжено 2-микронным SUS фильтром для извлечения порошкообразного катализатора.

В качестве исходного вещества используют С4 рафинат-2 (получают в результате крекинга нефти водяным паром с последующей экстракцией бутадиена и изобутена из полученной фракции С4), как указано в таблице 1. Его вводят в реакцию, которую проводят в следующих условиях: температура реакции 550°C, скорость подачи С4 рафината-2 составляет 435 г/ч ($WHSV = 7,25 \text{ ч}^{-1}$) и избыточное давление 0,1 МПа.

Продукт реакции через определенный промежуток времени после начала подачи исходного вещества из выходного отверстия реактора направляют непосредственно в хроматографический анализатор (используют детектор по теплопроводности TCD и плазменно-ионизационный детектор FID) и проводят анализ его состава.

Газохроматографический анализ проводят в следующих условиях.

(Условия проведения газохроматографического анализа)

Прибор: Shimadzu GC-17A

Колонка: изготовленная компанией US SUPELCO по заказу потребителя капиллярная колонка SPB-1 (внутренний диаметр 0,25 мм, длина 60 м, толщина пленки 3,0 мкм).

Количество анализируемого газа: 1 мл (температуру в линии отбора пробы поддерживают в диапазоне от 200 до 300°C).

Программа нагрева: выдерживают при 40°C в течение 12 мин, затем нагревают до 200°C со скоростью 5°C/мин, а затем выдерживают при 200°C в течение 22 мин.

Отношение разделения: 200/1.

Скорость подачи газа-носителя (азота): 120 мл/мин.

FID детектор: давление подачи воздуха 50 кПа (приблизительно 500 мл/мин), давление подачи водорода 60 кПа (приблизительно 50 мл/мин).

Метод измерения: детектор TCT и детектор FID соединяют последовательно, и углеводороды С1 и С2 определяют с помощью детектора TCD, а углеводороды С3 и больше определяют с помощью детектора FID. Через 10 мин после начала анализа выход детектора переключают с TCD на FID.

Соответствующим образом анализируя продукт реакции, реакцию проводят в течение 48 ч. Результаты приведены в таблице 2.

Разница в выходе пропилена через 2 ч и через 48 ч после начала проведения реакции в данном примере [выход полипропилена (2 ч) - выход полипропилена (48 ч)] составляет всего 2,4%.

Через 48 ч подачу исходного вещества прекращают и в течение некоторого времени слой катализатора охлаждают до 480°C, при этом систему продувают азотом. Затем подают смесь 1% кислорода/99% азота с расходом 16,8 норм. л/ч и кокс, который пристал к катализатору, выжигают (с целью регенерации). Анализируя газ у выходного отверстия реактора для определения в нем концентрации СО и СО₂, температуру обжига и концентрацию кислорода постепенно повышают и, в конце

концов, катализатор регенерируют при концентрации кислорода 5 об.% и при температуре 580°C в течение 12 ч.

После осуществления указанной регенерации цеолитсодержащий формованный катализатор вновь используют для проведения реакции в вышеуказанных условиях в течение 48 ч. Аналогичным образом катализатор подвергают 20 циклам, каждый из которых включает 48 ч реакции/12 ч регенерации. Результаты приведены в таблице 3. Рабочие характеристики катализатора (исходная активность, стойкость к деградации вследствие коксования) не меняются. В течение 20 циклов разница в давлении между выпускным отверстием реактора и входным отверстием реактора не меняется.

Из приведенного примера следует, что в цеолитсодержащем формованном катализаторе по настоящему изобретению цеолит не изменяет своих рабочих характеристик, и катализатор проявляет высокую активность и чрезвычайно высокую стойкость к деградации вследствие коксования и к деградации в процессе регенерации, и что катализатор не образует порошок при частом проведении циклов реакция/регенерация.

Сравнительный пример 1

Цеолитсодержащий формованный катализатор Н-обменного типа получают аналогично тому, как указано в примере 1, однако в нем в качестве связующего для формования катализатора используют коллоидный оксид кремния от компании Nissan Chemical Industries, Snowtex ST30 (данные по каталогу: концентрация SiO_2 , 30 мас.%; размер частиц от 10 до 20 нм; содержание Na_2O , 0,6 мас.% или меньше).

Концентрацию натрия в полученном формованном катализаторе ZSM-5/ SiO_2 Н-обменного типа определяют по способу, включающему растворение во фтористоводородной кислоте, и она составляет 2200 частей на млн. по массе.

Полученный формованный катализатор ZSM-5/ SiO_2 Н-обменного типа диспергируют в водном 1N растворе нитрата натрия (10 мл на грамм формованного цеолита) и трижды последовательно подвергают в течение одного часа ионному обмену при комнатной температуре. Затем смесь отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая формованный катализатор ZSM-5/ SiO_2 Na-обменного типа. Его диспергируют в водном 0,00145N растворе нитрата серебра (10 мл на грамм формованного цеолита) и подвергают в течение 2 ч ионному обмену при комнатной температуре. Затем отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая катализатор В.

Содержание Ag в катализаторе В, которое определяют методом рентгеновского флуорометрического анализа, составляет 0,083 мас.%. В частности, количество катиона серебра (ионообменное отношение) относительно центра обмена цеолита (количество алюминия) составляет 35,4%.

С другой стороны, средняя величина предела прочности при боковом сжатии 30 частиц катализатора В, которую определяют с помощью твердомера типа Kiya, составляет 7,5 Н/мм.

Катализатор В помещают в изготовленный из хастеллоя С реактор, внутренний диаметр которого составляет 27,2 ммФ, и обрабатывают водяным паром в течение 5 ч в следующих условиях: температура 650°C, скорость подачи водяного пара 218 г/ч, скорость подачи азота 220 норм. л/ч.

После обработки водяным паром количество протонов в катализаторе В определяют в соответствии с методом жидкофазного ионного обмена/титрования фильтрата, и оно составляет 0,0015 ммол на грамм цеолита.

Подвергнутый обработке водяным паром катализатор В испытывают и оценивают в реакции с его участием аналогично тому, как описано в примере 1. Результаты процесса приведены в таблице 2.

Снижение активности значительное, и через 20 ч после начала проведения реакции степень конверсии снижается на 32%, так что испытания прекращают на этой стадии. Разница в выходе пропилена между 2 ч и 40 ч составляет 9,5%.

Из указанного сравнительного примера 1 следует, что цеолитсодержащий формованный катализатор, содержание натрия в котором составляет более 500 м.д., обозначаемый в настоящем описании как катализатор Н-обменного типа, может быть плотным катализатором (обладает высокой прочностью) благодаря наличию в нем спеченного оксида кремния, однако диффузия в поры цеолита в катализаторе будет замедляться, а деградация катализатора вследствие коксования значительна, и, таким образом, катализатор в значительной степени теряет устойчивость к деградации, которая является неотъемлемым свойством цеолита.

Сравнительный пример 2

Цеолитсодержащий формованный катализатор Н-обменного типа получают аналогично тому, как указано в примере 1, однако в нем в качестве связующего для формования катализатора используют коллоидный оксид кремния от компании Nissan Chemical Industries, Snowtex ST-OL (данные по каталогу: концентрация SiO_2 , 20 мас.%; размер частиц, от 40 до 50 нм; содержание Na_2O , 0,05 мас.% или меньше).

Концентрацию натрия в полученном формованном катализаторе ZSM-5/ SiO_2 Н-обменного типа определяют по способу, включающему растворение во фтористоводородной кислоте, и она составляет 330 частей на млн. по массе.

Полученный формованный катализатор ZSM-5/ SiO_2 Н-обменного типа диспергируют в водном 1N растворе нитрата натрия (10 мл на грамм формованного цеолита) и трижды последовательно подвергают ионному обмену в течение одного часа при комнатной температуре. Затем смесь отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая формованный катализатор ZSM-5/ SiO_2 Na-обменного типа. Его диспергируют в водном 0,00145N растворе нитрата серебра (10 мл на грамм формованного цеолита) и подвергают в течение 2 ч ионному обмену при комнатной температуре. Затем отфильтровывают, промывают водой и сушат, получая катализатор С.

Содержание Ag в катализаторе С, которое определяют методом рентгеновского флуорометрического анализа, составляет 0,085 мас.%. В частности, количество катиона серебра (ионообменное отношение) относительно центра обмена цеолита (количество алюминия) составляет 36,2%.

С другой стороны, средняя величина предела прочности при боковом сжатии частиц катализатора С, которую определяют с помощью твердомера типа Kiya, составляет 1,4 Н/мм.

Катализатор С помещают в изготовленный из хастеллоя С реактор, внутренний диаметр которого составляет 27,2 ммФ, и обрабатывают водяным паром в течение 5 ч в следующих условиях: температура 650°C, скорость подачи водяного пара 218 г/ч, скорость подачи азота 220 норм. л/ч.

После обработки водяным паром количество протонов в катализаторе С определяют в соответствии с методом жидкофазного ионного обмена/титрования фильтрата, и оно составляет 0,0015 ммол на грамм цеолита.

Подвергнутый обработке водяным паром катализатор С испытывают и оценивают

в реакции с его участием аналогично тому, как описано в примере 1. Результаты процесса приведены в таблице 2.

Разница в выходе пропилена между 2 ч и 40 ч после начала реакции в данном сравнительном примере составляет 2,7% и является низкой.

Также, как в примере 1, катализатор подвергают тестированию, проводя циклы 48 ч реакции/12 ч регенерации, при этом разница у выпускного отверстия реактора в процессе продувки азотом при регенерации в одном цикле составляет 5 кПа. Через 10 циклов разница у выпускного отверстия реактора в процессе продувки азотом при регенерации возрастает до 35 кПа, а потому эксперимент останавливают на этой стадии. Результаты приведены в таблице 3. Фильтр, установленный в выпускном трубопроводе реактора, разбирают на части, на которых можно наблюдать порошок белого цвета. Указанный белый порошок анализируют с помощью электронного микроскопа, и он представляет собой тонкодисперсный порошок цеолитсодержащего формованного катализатора.

Из сравнительного примера известно, что количество натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе Н-обменного типа, в соответствии с настоящим изобретением, составляет 330 м.д. и он обладает хорошими эксплуатационными свойствами, однако его предел прочности при боковом сжатии составляет 1,4 Н/мм и является низким. Таким образом, когда цеолитсодержащий формованный катализатор подвергают часто повторяемым циклам реакция/регенерация в реакторе с неподвижным слоем катализатора, то он образует тонкодисперсный порошок.

Таблица 1	
C4 рафинат-2	
Ингредиент	Соотношения в композиции (мас.%)
Метилацетилен	0,00
Пропадиен	0,15
Пропилен	0,12
Пропан	0,22
Бутадиен	0,62
Бутен	81,05
Бутан	17,55
Пентен	0,08
Пентан	0,17
Бензол	0,00
C6 неароматический углеводород	0,00
Толуол	0,00
C7 неароматический углеводород	0,03
C8 ароматический углеводород	0,00
C8 неароматический углеводород	0,00
C9+ углеводород	0,00
Общее количество	100,0

Таблица 2					
Пример 1 (Катализатор А)	Молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия	1068			
	Содержание серебра (мас.%)	0,086			
	Исходное вещество	С4 рафинат-2			
	Время реакции	2	20	38	48
	Конверсия С4 олефина (мас.%)	67,97	64,46	60,41	60,01
	Выход этилена (мас.%)	4,95	3,83	3,11	3,07
	Выход пропилена (мас.%)	23,71	22,97	21,56	21,34

5	Сравнительный пример 1 (Катализатор В)	Молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия	1068			
		Содержание серебра (мас.%)	0,083			
		Исходное вещество	С4 рафинат-2			
		Время реакции	2	8	14	20
		Конверсия С4 олефина (мас.%)	57,74	43,68	35,41	31,63
		Выход этилена (мас.%)	2,79	1,27	0,83	0,69
10	Сравнительный пример 2 (Катализатор С)	Выход пропилена (мас.%)	19,44	14,34	11,35	9,97
		Молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия	1068			
		Содержание серебра (мас.%)	0,085			
		Исходное вещество	С4 рафинат-2			
		Время реакции	2	20	38	48
		Конверсия С4 олефина (мас.%)	67,47	63,87	62,02	59,06
		Выход этилена (мас.%)	4,65	3,50	3,44	3,00
15		Выход пропилена (мас.%)	23,56	22,65	22,05	20,90

Конверсии олефина С4 (мас.%) = (концентрация олефина от С4-8 в исходном веществе - концентрация бутена в продукте) / (концентрация олефина С4-8 в исходном веществе).

20 Выход этилена, пропилена (мас.%): концентрация этилена, пропилена в продукте.

25

Таблица 3							
Пример 1 (Катализатор А)	№ цикла	1	2	5	10	15	20
	Конверсия С4 олефина (2 ч)	67,97	68,00	67,39	67,00	67,21	67,27
	Выход пропилена (2 ч)	23,72	23,42	23,41	23,28	23,11	23,18
	Выход пропилена (48 ч)	21,34	21,19	21,31	21,03	21,17	20,70
	ΔР выпускного/ входного отверстия при регенерации (кПа)	2	2	1	2	2	2

30	Сравнительный пример 1 (Катализатор В)	№ цикла	1	5	10
		Конверсия С4 олефина (2 час)	67,47	66,95	67,15
		Выход пропилена (2 час)	23,56	23,30	23,22
		Выход пропилена (48 час)	20,90	20,67	20,52
		ΔР выпускного/ входного отверстия при регенерации (кПа)	5	15	35

35 Конверсии олефина С4 (мас.%) = (концентрация олефина от С4-8 в исходном веществе - концентрация бутена в продукте) / (концентрация олефина С4-8 в исходном веществе).

40 Выход этилена, пропилена (мас.%): концентрация этилена, пропилена в продукте.

Применимость в промышленности

Настоящее изобретение подробно описано со ссылкой на конкретные примеры его осуществления, и специалисту должно быть понятно, что в него могут быть внесены различные изменения и модификации, которые не противоречат сущности настоящего изобретения и не выходят за его объем.

Настоящая заявка основывается на патентных заявках Японии № 2005-270323 (подана 16 сентября 2005) и № 2005-360229 (подана 14 декабря 2005), полное содержание которых включено в настоящее изобретение посредством ссылки.

50 Когда в способе получения этилена и пропилена путем каталитической конверсии из углеводородного вещества, в котором углеводородное вещество, включающее, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве,

которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%, контактирует с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе, с целью осуществления каталитической конверсии, по меньшей мере, одного олефина, содержащего от 4 до 12 атомов углерода с образованием этилена и пропилена, используют цеолитсодержащий формованный катализатор по настоящему изобретению, то можно получать этилен и пропилен эффективно и стабильно. Это связано с тем, что поскольку цеолитсодержащий формованный катализатор, который следует использовать в способе по настоящему изобретению, может быть сформован в виде пригодного для использования в промышленности формованного катализатора, при этом не ухудшаются великолепные рабочие характеристики катализатора, присущие исходному цеолитному катализатору, то он обладает чрезвычайно высокой устойчивостью к износу, а потому продукты можно получать простым способом и с высоким выходом в течение длительного периода времени. Цеолитсодержащий формованный катализатор по настоящему изобретению не вызывает проблем с порошкообразованием даже при повторении циклов реакция/регенерация, и он позволяет избежать проблемы порошкообразования при проведении текущего технического обслуживания системы.

Указанные свойства предоставляют значительные преимущества при осуществлении настоящего изобретения в промышленности.

Формула изобретения

1. Способ получения этилена и пропилена путем контактирования углеводородного вещества, которое включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 20 мас.%, с цеолитсодержащим формованным катализатором в реакторе с неподвижным слоем катализатора, для каталитической конверсии, по меньшей мере, одного олефина, содержащего от 4 до 12 атомов углерода, где цеолитсодержащий формованный катализатор удовлетворяет следующим требованиям с (1) по (7):

(1) цеолит представляет собой цеолит с промежуточным размером пор и размер его пор составляет от 5 до 6,5 Å,

(2) количество протонов в цеолите составляет 0,02 ммоль или меньше на 1 г цеолита,

(3) цеолит содержит, по крайней мере, один металл, выбранный из группы, состоящий из металлов, относящихся к IV группе Периодической таблицы,

(4) молярное отношение оксид кремния/оксид алюминия в цеолите составляет от 800 до 2000,

(5) цеолитсодержащий формованный катализатор включает оксид кремния в качестве связующего,

(6) предел прочности при боковом сжатии цеолитсодержащего формованного катализатора составляет, по меньшей мере, 2,5 Н/мм,

(7) содержание натрия в цеолитсодержащем формованном катализаторе как катализаторе Н-обменного типа составляет 500 млн⁻¹ или меньше.

2. Способ получения этилена и пропилена по п.1, где углеводородное вещество включает, по меньшей мере, один олефин, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, в количестве, которое составляет, по крайней мере, 50% по отношению к массе углеводородного вещества.

3. Способ получения этилена и пропилена по п.1 или 2, где цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе удерживает серебро и щелочной металл за счет ионного обмена.

4. Способ получения этилена и пропилена по п.1, где цеолит в цеолитсодержащем формованном катализаторе выбран из группы, состоящей из цеолитов типа ZSM-5.

5. Способ получения этилена и пропилена по п.1, где в качестве источника оксида кремния, используемого в качестве связующего при получении цеолитсодержащего формованного катализатора, применяют золь оксида кремния, размер частиц которого составляет от 5 до 40 нм.

6. Способ получения этилена и пропилена по п.1, где цеолитсодержащий формованный катализатор перед его контактированием с углеводородным веществом подвергают термообработке при температуре не ниже 500°C в присутствии водяного пара.

7. Способ получения этилена и пропилена по п.1, где реактор с неподвижным слоем катализатора представляет собой адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора.

8. Способ получения этилена и пропилена по п.1, где условия проведения каталитической конверсии таковы, что температура реакции составляет от 500 до 580°C, парциальное давление углеводородного вещества составляет от 0,05 до 0,3 МПа, а среднечасовая скорость подачи сырья составляет от 2 до 10 ч⁻¹.