

Настоящее изобретение относится к способу получения олефинов.

Олефины, такие как этилен и пропилен, могут быть получены каталитической дегидрогенизацией или крекингом углеводородного сырья. Понятие "крекинг" в настоящем описании использовано как охватывающее обе эти химические реакции.

Крекинг углеводородов является эндотермическим процессом. Таким образом, для проведения этой реакции необходимо расходовать тепло. При осуществлении метода, известного как автотермический крекинг, необходимое для крекинга тепло получают сжиганием части исходного сырья. Этого достигают пропуская смесь углеводородного сырья с кислородсодержащим газом над катализатором, способным поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего. При этом углеводородное сырье частично сгорает, и тепло, образующееся вследствие реакции горения, используют для проведения крекинга оставшегося сырья. Пример способа автотермического крекинга описан в EP-A 0332289.

При осуществлении известных способов автотермического крекинга поток реагентов, состоящих из углеводорода и кислородсодержащего газа, обычно пропускают над одним каталитическим слоем с получением олефинового продукта. Каталитический слой, как правило, включает по меньшей мере один металл платиновой группы, например платину, нанесенную на носитель для катализатора. Недавно были проведены исследования, направленные на то, каким образом повысить селективность таких катализаторов в отношении олефинового продукта. Один способ заключается в модификации катализаторов металлическим промотором из элементов групп IIIA, IVA и VA Периодической таблицы элементов и/или переходных металлов. Так, например, в WO 97/26987 говорится, что селективность платиновых катализаторов можно повысить введением в платиновый катализатор на носителе олова или меди.

Согласно WO 97/26987 промотированные платиновые катализаторы готовят пропиткой носителя для катализатора платинусодержащим раствором, после чего раствором, содержащим в качестве промотора олово или медь. В результате платину и медный или оловянный промотор равномерно распределяют по всему носителю. Однако после длительного использования вследствие выпаривания концентрация промотора на носителе может понизиться, что ведет к потере активности.

В соответствии с работой в Journal of Catalysis, 191, 62-74 (2000) проблему потери промотора можно решить добавлением к катализатору олова с применением методов добавления в технологической линии. Более конкретно, к работающему в горячих условиях носителю для катализатора можно добавлять водный раствор SnCl_2 с осаждением на передней поверхности носителя тонкого слоя металлического покрытия. Это позволяет компенсировать потерю олова вследствие выпаривания и восстановить работоспособность катализатора до первоначальной. Такой метод регенерации *in situ* описан также в Catalysis Letters 63 (1999), 113-120.

Каталитические характеристики нанесенного на носитель Cr_2O_3 катализатора были подробно рассмотрены в Applied Catalysis A (1999), 187(1), 13-24. В этой работе предлагается теория, в соответствии с которой Cr_2O_3 катализатор проявляет наличие характерной границы между окислительной окружающей средой с передней стороны катализатора и восстановительной окружающей средой с тыльной стороны катализатора. В окислительной среде вблизи передней стороны катализатора этот последний действует как катализатор окислительной дегидрогенизации. Однако после израсходования основной части кислорода с передней стороны катализатора Cr_2O_3 действует как катализатор дегидрогенизации, используя тепло, выделяющееся в результате реакций окисления с передней стороны катализатора, вызывая крекинг углеводородного сырья. Для подтверждения этой предпосылки с передней стороны ряда Cr_2O_3 монолитов помещали покрытый Pt монолит. При высоких значениях соотношения $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ эта система проявляла более высокую селективность в отношении C_2H_4 , чем самостоятельно Pt/монолит, свидетельствуя о том, что Cr_2O_3 способен использовать тепло, выделяющееся в результате экзотермических окислительных реакций, протекающих на Pt/монолите, с крекингом всего непрореагировавшего углеводорода в сырье.

Однако содержание работы в Applied Catalysis A (1999), 187(1), 13-24 конкретно посвящено Cr_2O_3 . В этой ссылке отсутствует предположение о том, что для повышения селективности в отношении олефинов могли бы быть соответствующим образом использованы другие катализаторы.

При создании настоящего изобретения было установлено, что селективность каталитической зоны, включающей каталитический слой (первый каталитический слой), может быть повышена размещением второго каталитического слоя, содержащего по меньшей мере один металл, выбранный из ряда, включающего Mo, W и элементы групп IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB и VIII Периодической таблицы элементов, в технологической линии после первого каталитического слоя.

Было установлено, в частности, что применение каталитической зоны, которая в качестве второго каталитического слоя включает катализатор, который практически не способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего (т.е. катализатор, который, по существу, неактивен в условиях автотермического процесса), и в качестве первого каталитического слоя - катализатор, который практически способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего, в общем, позволяет добиться более высокой селективности в отношении олефинов в сравнении с той, которая достигается с использованием одного первого каталитического слоя.

Таким образом, по настоящему изобретению предлагается способ получения олефина, причем этот

способ включает пропускание смеси углеводорода с кислородсодержащим газом через каталитическую зону, которая способна поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего, с получением олефина, причем эта каталитическая зона включает, по меньшей мере, первый каталитический слой и второй каталитический слой, где первый каталитический слой включает катализатор на основе металла VIII группы Периодической таблицы элементов, представляющий собой смесь по меньшей мере двух металлов, выбранных из родия, платины и палладия, и/или представляющий собой промотированный катализатор на основе металла VIII группы Периодической таблицы элементов, и где второй каталитический слой расположен в технологической линии после первого каталитического слоя, по составу отличается от первого каталитического слоя и включает металл VIII группы Периодической таблицы элементов.

В предпочтительном варианте первый каталитический слой включает платину или платину и палладий. Типичное содержание металла группы VIII находится в интервале от 0,01 до 100 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 20 мас.%, а более предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, например от 1 до 5 мас.%, в частности от 3 до 5 мас.%

По другому варианту первый каталитический слой может включать промотированный катализатор, такой как промотированный катализатор на основе металла группы VIII. Промотор может быть выбран из элементов групп IIIA, IVA и VA Периодической таблицы элементов и их смесей. По другому варианту промотором может служить переходный металл, причем этот переходный металл отличен от металла (металлов) группы VIII, такого как металл (металлы) группы VIII, используемый в качестве каталитического компонента.

Предпочтительные металлы группы IIIA включают Al, Ga, In и Tl. Из них предпочтительнее Ga и In. Предпочтительные металлы группы IVA включают Ge, Sn и Pb. Из них предпочтительнее Ge и Sn, в особенности Sn. Предпочтительным металлом группы VA является Sb. Атомное отношение металла группы VIII к металлу группы IIIA, IVA или VA может составлять 1:0,1-50,0, предпочтительно 1:0,1-12,0, в частности 1:0,3-5.

В качестве приемлемых переходных металлов как промоторов можно выбрать любой один или несколько представителей групп с IB по VIII Периодической таблицы элементов. Так, в частности, предпочтительны переходные металлы, выбранные из групп IB, IIB, VIB, VIIB и VIII Периодической таблицы элементов. Примеры таких переходных металлов как промоторов включают Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd и Hg. Предпочтительными переходными металлами в качестве промоторов являются Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu и Zn, в особенности Cu. Атомное отношение металла группы VIII к переходному металлу в качестве промотора может составлять 1:0,1-50,0, предпочтительно 1:0,1-12,0.

Конкретные примеры промотированных катализаторов на основе металлов группы VIII для использования в первом каталитическом слое включают Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu и Rh/Sn. Из них наиболее предпочтительны Pt/Cu и Pt/Sn. Когда в качестве металла группы VIII используют Rh, Pd или Pt катализаторы, доля Rh, Pt или Pd может находиться в пределах 0,01 и 5,0 мас.%, предпочтительно в пределах 0,01 и 2,0 мас.%, а более предпочтительно в пределах 0,05 и 1,0 мас.%, от общей массы катализатора. Атомное отношение Rh, Pt или Pd к элементу группы IIIA, IVA, VA или переходному металлу как промотору может составлять 1:0,1-50,0, предпочтительно 1:0,1-12,0. Так, например, атомные отношения Rh, Pt или Pd к Sn могут быть равными 1:0,1-50, предпочтительно 1:0,1-12,0, более предпочтительно 1:0,2-3,0, а наиболее предпочтительно 1:0,5-1,5. Атомные отношения Pt или Pd к Ge могут составлять 1:0,1-50, предпочтительно 1:0,1-12,0, а более предпочтительно 1:0,5-8,0. Атомные отношения Pt или Pd к Cu могут быть равными 1:0,1-3,0, предпочтительно 1:0,2-2,0, а более предпочтительно 1:0,5-1,5.

Второй каталитический слой включает по меньшей мере один металл, выбранный из ряда, включающего Mo, W и элементы групп IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB и VIII Периодической таблицы элементов. В качестве катализатора второй каталитический слой может включать, в частности, металл группы VIII. К подходящим металлам группы VIII относятся платина, палладий, рутений, родий, осмий, иридий, кобальт и никель. В предпочтительном варианте металл группы VIII выбирают из родия, платины, палладия и их смесей. Особенно предпочтительны платина, палладий и их смеси. Типичное содержание металла группы VIII находится в интервале от 0,01 до 100 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 20 мас.%, а более предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, например от 1 до 5 мас.%, в частности от 3 до 5 мас.%

В предпочтительном варианте второй каталитический слой включает промотированный катализатор, такой как промотированный катализатор на основе металла группы VIII. Промотор может быть выбран из элементов групп IIIA, IVA и VA Периодической таблицы элементов и их смесей. По другому варианту промотором может служить переходный металл, причем этот переходный металл отличен от металла (металлов) группы VIII, используемого в качестве каталитического компонента.

Предпочтительные металлы группы IIIA включают Al, Ga, In и Tl. Из них предпочтительнее Ga и In. Предпочтительные металлы группы IVA включают Ge, Sn и Pb. Из них предпочтительнее Ge и Sn, в особенности Sn. Предпочтительным металлом группы VA является Sb. Атомное отношение металла группы VIII к металлу группы IIIA, IVA или VA может составлять 1:0,1-50,0, предпочтительно 1:0,1-12,0, в частности 1:0,3-5.

В качестве приемлемых переходных металлов как промоторов можно выбрать любой один или несколько представителей групп с IB по VIII Периодической таблицы элементов. Так, в частности, предпочтительны переходные металлы, выбранные из групп IB, IIB, VIB, VIIB и VIII Периодической таблицы элементов. Примеры таких переходных металлов как промоторов включают Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd и Hg. Предпочтительными переходными металлами в качестве промоторов являются Mo, Rh, Ru, Ir, Pt, Cu и Zn, в особенности Cu. Атомное отношение металла группы VIII к переходному металлу в качестве промотора может составлять 1:0,1-50,0, предпочтительно 1:0,1-12,0.

Конкретные примеры промотированных катализаторов на основе металлов группы VIII для использования во втором каталитическом слое включают Pt/Ga, Pt/In, Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Cu, Pd/Sn, Pd/Ge, Pd/Cu и Rh/Sn. Когда в качестве металла группы VIII используют Rh, Pt или Pd, доля Rh, Pt или Pd может находиться в пределах 0,01 и 5,0 мас.%, предпочтительно в пределах 0,01 и 2,0 мас.%, а более предпочтительно в пределах 0,05 и 1,0 мас.%, от общей массы катализатора. Атомное отношение Rh, Pt или Pd к элементу группы IIIA, IVA, VA или переходному металлу как промотору может составлять 1:0,1-50,0, предпочтительно 1:0,1-12,0. Так, например, атомные отношения Rh, Pt или Pd к Sn могут быть равными 1:0,1-50, предпочтительно 1:0,1-12,0, более предпочтительно 1:0,2-3,0, а наиболее предпочтительно 1:0,5-1,5. Атомные отношения Pt или Pd к Ge могут составлять 1:0,1-50, предпочтительно 1:0,1-12,0, а более предпочтительно 1:0,5-8,0. Атомные отношения Pt или Pd к Cu могут быть равными 1:0,1-3,0, предпочтительно 1:0,2-2,0, а более предпочтительно 1:0,5-1,5.

Во избежание сомнений металл группы VIII и промотор могут находиться в каталитических слоях в любой форме, например как металл или в форме соединения металла, такого как оксид.

В качестве катализатора второй каталитический слой может включать такой катализатор на основе металла группы VIII, который способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего. Однако, хотя такие катализаторы могут быть приемлемыми для некоторых целей применения, в качестве второго каталитического слоя может оказаться особенно эффективным применение катализатора, который практически не способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего. Катализаторы, которые практически не способны поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего, могут быть выбраны из широкого перечня известных материалов, включающего обычные катализаторы дегидрогенизации. Катализаторами дегидрогенизации являются те катализаторы, которые способны превращать насыщенные углеводороды в олефины, но, по существу, не способны вызывать частичное сгорание углеводородного сырья с образованием олефина в автотермических условиях. Таким образом, приемлемый второй каталитический слой может включать по меньшей мере один металл, выбранный из Fe, Ru, Os, Co, Ir, Ni, Mo, W и элементов групп IB, IIB, IIIB, IVB, VB и VIIB Периодической таблицы элементов. Конкретные примеры таких металлов включают Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ni, Co, Ir и их смеси, в особенности Cu, Co, Ni, Ir и их смеси.

В предпочтительном варианте катализаторы, включающие по меньшей мере по одному металлу, выбранному из Fe, Ru, Os, Co, Ir, Ni, Mo, W и элементов групп IB, IIB, IIIB, IVB, VB и VIIB Периодической таблицы элементов, промотируют по меньшей мере одним промотором, выбранным из элементов группы IVA и переходных металлов. Приемлемые металлы группы IVA в качестве промоторов включают Ge, Sn и Pb, предпочтительно Sn. Приемлемые переходные металлы в качестве промоторов включают Cr и Cu. Конкретные примеры катализаторов, которые приемлемы (и которые, по существу, не способны вызывать частичное сгорание углеводородного сырья с образованием олефина в автотермических условиях) для применения в качестве второго каталитического слоя, включают Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn, Fe/Sn, Ru/Sn, Ni/Cu, Cr/Cu, Ir/Cu, Fe/Cu и Ru/Cu.

Целесообразно, когда каталитическая зона включает первый каталитический слой, который способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего, и второй каталитический слой, который, по существу, не способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего.

В особенно предпочтительном варианте каталитическая зона включает второй каталитический слой, компоненты которого выбраны из Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn и Cu, и первый каталитический слой из платины на носителе в качестве единственного катализатора.

По другому варианту каталитическая зона может включать первый и второй каталитические слои, которые оба способны поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего. Приемлемые первый и второй каталитические слои могут включать металл группы VIII, такой как Rh, Pt и Pd, при условии, что по составу второй каталитический слой отличен от первого каталитического слоя. Приемлемый первый каталитический слой может составлять Rh, Pd или Pt, а второй каталитический слой может составлять, например, промотированный металл группы VIII, в частности металлы группы VIII, промотированные медью или оловом, такие как Pt/Sn. Конкретными примерами таких каталитических зон служат те, которые включают только Pt катализатор (в качестве первого каталитического слоя) и Pt/Sn катализатор (в качестве второго каталитического слоя).

Каталитическая зона может также включать первый каталитический слой, который практически не способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего, и вто-

рой каталитический слой, который, по существу, способен поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего. В качестве конкретных примеров такие каталитические зоны включают первый каталитический слой, компоненты которого выбраны из Ni/Sn, Co/Sn, Co/Cu, Cu/Cr, Ir/Sn и Cu, и второй каталитический слой, компоненты которого выбраны из Pt или Pd или промотированного Pt или Pd, в частности из Pt или Pd, промотированного медью или оловом.

Помимо первого и второго каталитических слоев каталитическая зона может включать дополнительные каталитические слои. Так, например, каталитическая зона может включать от 3 до 10, предпочтительно от 3 до 5, каталитических слоев.

Когда каталитическая зона включает больше 2 каталитических слоев, катализатор дополнительного слоя (слоев) может быть таким же или отличным от катализаторов, используемых в любом из первого и второго каталитических слоев. В дополнительном слое (слоях) целесообразно использовать такой же катализатор, как во втором каталитическом слое. Так, например, каталитическая зона может включать 3 каталитических слоя, в которых первым слоем служит платина, а как во втором, так и третьем слоях содержится никель, промотированный оловом.

Необходимо иметь в виду, что фактические концентрации металла в катализаторах необязательно идентичны номинальным концентрациям, в которых его применяют при приготовлении катализатора, поскольку не все количества металлов, используемые во время приготовления катализатора, оказываются в действительности введенными в состав каталитической композиции. Таким образом, для гарантии достижения целевых фактических концентраций металлов можно варьировать номинальные концентрации металлов. Однако обычно каталитические слои готовят таким образом, чтобы фактическая концентрация конкретного металла находилась в пределах 80 и 99%, предпочтительно в пределах 90 и 99%, от номинального значения.

Каждый катализатор, используемый в каталитической зоне, может быть не нанесен или нанесен на носитель. Подходящий не нанесенный на носитель катализатор может находиться в форме металлической сетки. В предпочтительном варианте по меньшей мере один катализатор в каталитической зоне представляет собой катализатор на носителе. Целесообразно, когда каждый катализатор в каталитической зоне представляет собой катализатор на носителе. Можно использовать одинаковые или разные носители для всех катализаторов. Хотя можно применять целый ряд материалов носителей, керамические носители обычно предпочтительны. Однако можно также использовать металлические носители.

Приемлемым керамическим носителем может служить любой оксид или сочетание оксидов, которое стабильно при высоких температурах, например в пределах 600 и 1200°C. Предпочтительный материал керамического носителя обладает низким коэффициентом теплового расширения и сопротивлением разделению фаз при высокой температуре.

Подходящие керамические носители включают кордиерит, литийалюмосиликат (ЛАС), оксид алюминия (альфа- Al_2O_3), диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, титанат алюминия, $niascon$ и кальцийцирконилфосфат, в особенности оксид алюминия.

На керамический носитель можно наносить протравную грунтовку, например из $\gamma-Al_2O_3$.

Структура материала носителя имеет важное значение, поскольку эта структура может влиять на транспортировку реагентов и продуктов к поверхности катализатора и от нее, воздействуя тем самым на активность катализатора. Как правило, материал носителя может находиться в виде частиц, таких как сферы и гранулы других форм, или может находиться в виде пены или волокна, в частности в виде волокнистой подушки или мата. Приемлемым материалом носителя в форме частиц могут быть сферические частицы оксида алюминия. Предпочтительной формой носителя является монолит, который представляет собой сплошную многоканальную керамическую структуру. К таким монолитам относятся сотовые структуры, пены или волокнистые подушки. Поры вспененных монолитных структур создают извилистые пути для движения реагентов и продуктов. Такие вспененные монолитные носители могут содержать от 20 до 80, предпочтительно от 30 до 50, пор на дюйм. Канальные монолиты обычно содержат более прямые каналоподобные поры. Обычно эти поры меньше, поэтому на линейный дюйм катализатора может приходиться по 80 или больше пор.

Предпочтительные керамические пены включают пены из оксида алюминия.

По другому варианту носитель может находиться в виде тонкого слоя или протравной грунтовки на другом материале.

Когда применяют катализатор на носителе, в предпочтительном варианте металлические компоненты катализатора распределяют по всему носителю практически равномерно.

Катализаторы, используемые при выполнении настоящего изобретения, могут быть приготовлены по любому методу, который в данной области техники известен. Так, например, можно применять гелевые методы и технологию мокрой пропитки. Носитель, как правило, пропитывают одним или несколькими растворами, включающими металлы, сушат, а затем кальцинируют на воздухе. Носитель может быть пропитан на одной или нескольких стадиях. В предпочтительном варианте применяют многостадийную пропитку. В предпочтительном варианте между каждыми пропитками носитель сушат и кальцинируют, а затем подвергают заключительному кальцинированию, предпочтительно на воздухе. Далее

кальцинированный носитель можно восстанавливать, например, тепловой обработкой в атмосфере водорода.

Каталитическую зону можно формировать по любому приемлемому методу при условии, что поток реагентов (углеводорода и кислородсодержащего газа) входит в контакт с первым каталитическим слоем, в результате чего образуется отходящий из этого слоя поток (включающий реакционные продукты и непрореагировавшее сырье), и этот отходящий поток проходит из первого каталитического слоя во второй каталитический слой. Обычный метод формирования каталитической зоны состоит в применении одного реактора с зазором, который предусмотрен между слоями. Зазор можно создавать размещением между каталитическими слоями, по существу, инертных материалов, таких как оксид алюминия, диоксид кремния и другие огнеупорные материалы.

По другому варианту зазор между каталитическими слоями является, по существу, незаполненным.

Величина зазора между каталитическими слоями решающего значения для этих слоев не имеет. Однако в предпочтительном варианте этот зазор является настолько малым, насколько это практично. В наиболее предпочтительном варианте между каталитическими слоями зазор, по существу, отсутствует, т.е. слои непосредственно примыкают друг к другу. Когда каталитическая зона включает больше 2 слоев, величину зазора между слоями можно варьировать.

Размеры разных каталитических слоев могут между собой различаться.

Каталитические слои можно размещать либо вертикально, либо горизонтально.

В качестве углеводорода можно использовать любой углеводород, который в создаваемых условиях частичного сжигания можно превращать в олефин, предпочтительно в моноолефин.

Предлагаемый по настоящему изобретению способ можно применять для конверсии в олефины как жидких, так и газообразных углеводородов. Подходящие жидкие углеводороды включают бензинолигроиновую фракцию, газойли, газойли перегонки под вакуумом и их смеси. Однако в предпочтительном варианте используют газообразные углеводороды, такие как этан, пропан, бутан и их смеси. В качестве углеводорода целесообразно использовать сырье, содержащее углеводороды парафинового ряда, включающее углеводороды, у которых имеются по меньшей мере по два углеродных атома.

Это углеводородное сырье смешивают с любым подходящим кислородсодержащим газом. В качестве кислородсодержащего газа целесообразно использовать молекулярный кислород, воздух и/или их смеси. Кислородсодержащий газ можно смешивать с инертным газом, таким как азот и аргон.

Могут быть использованы, если это необходимо, дополнительные исходные компоненты. Совместно с потоком реагентов можно вводить, когда это целесообразно, метан, водород, монооксид углерода, диоксид углерода или водяной пар.

Приемлемо любое молярное соотношение между углеводородом и кислородсодержащим газом при условии, что во время осуществления способа по настоящему изобретению образуется целевой олефин. В предпочтительном варианте молярное соотношение между углеводородом и кислородсодержащим газом превышает стехиометрическое соотношение между углеводородом и кислородсодержащим газом, которое требуется для полного сжигания углеводорода до диоксида углерода и воды, в 5-16 раз, более предпочтительно в 5-13,5 раз, еще более предпочтительно в 6-10 раз.

Углеводород пропускают над катализатором при среднечасовой скорости подачи газа, превышающей 10000 ч^{-1} , предпочтительно превышающей 20000 ч^{-1} , а наиболее предпочтительно превышающей 100000 ч^{-1} . Однако следует иметь в виду, что оптимальная среднечасовая скорость подачи газа обычно зависит от давления и природы исходной композиции.

В предпочтительном варианте в реакционную зону совместно с углеводородом и кислородсодержащим газом вводят водород. Молярное соотношение между водородом и кислородсодержащим газом можно варьировать в любом действенном интервале при условии, что при этом образуется целевой олефиновый продукт. Целесообразное значение молярного соотношения между водородом и кислородсодержащим газом находится в интервале от 0,2 до 4, предпочтительно в интервале от 1 до 3.

Совместный ввод водорода выгоден потому, что в присутствии катализатора водород сгорает быстрее углеводорода, благодаря чему повышается общая селективность процесса в отношении олефинов.

В предпочтительном варианте смесь реагентов, углеводорода и кислородсодержащего газа (и обязательно совместно вводимого водорода) перед введением в контакт с катализатором нагревают. Обычно смесь реагентов предварительно нагревают до температур, которые ниже температуры самовозгорания смеси реагентов.

Для предварительного нагрева смеси реагентов перед введением в контакт с катализатором можно с успехом применять теплообменник. Применение теплообменника предоставляет возможность нагрева смеси реагентов до высоких температур предварительного нагрева, таких как температуры, равные или превышающие температуру самовозгорания смеси реагентов. Предварительный нагрев до высоких температур выгоден тем, что при этом требуется меньше кислородсодержащего реагента, что ведет к экономии затрат.

Кроме того, следствием предварительного нагрева до высоких температур может быть повышение селективности в отношении олефинового продукта. Было также установлено, что предварительный нагрев до высоких температур повышает стабильность реакции на катализаторе, что приводит тем самым к

более высокому устойчивому расходу сырья на единицу сечения потока.

Необходимо иметь в виду, что температура самовозгорания смеси реагентов зависит от давления, равно как и от состава сырья: она не имеет абсолютного значения. В процессах автотермического крекинга, в которых в качестве углеводорода используют этан под давлением 2 атм, предварительный нагрев, как правило, можно осуществлять вплоть до температуры 450°C.

Способ по настоящему изобретению можно эффективно осуществлять при температуре на выходе из катализатора в интервале от 600 до 1200°C, предпочтительно в интервале от 850 до 1050°C, а наиболее предпочтительно в интервале от 900 до 1000°C.

Способ по настоящему изобретению можно осуществлять под атмосферным или повышенным давлением. Приемлемое абсолютное давление может находиться в интервале от 0 до 2 бар, предпочтительно от 1,5 до 2 бар, например равно 1,8 бара. Могут оказаться также приемлемыми более высокие давления, например абсолютное давление от 2 до 50 бар.

Когда способ по настоящему изобретению осуществляют под повышенным давлением, реакционные продукты можно резко охлаждать по мере их выхода из реакционной камеры, что позволяет избежать протекания дальнейших реакций.

Весь кокс, образующийся при осуществлении способа по настоящему изобретению, можно удалять механическими средствами или с применением методов очистки от кокса, таких как те, которые представлены в заявке EP-A 0709446, содержание которой включено в настоящее описание в качестве ссылки.

Далее изобретение проиллюстрировано только с помощью примеров и со ссылкой на фиг. 1 и следующие примеры.

На фиг. 1 представлено схематическое изображение устройства, приемлемого для применения в способе по настоящему изобретению.

На фиг. 2 представлен график, показывающий влияние применения нескольких слоев Pt катализатора, промотированного Sn, на селективность в отношении этилена в сопоставлении с единственным слоем одного Pt катализатора.

На фиг. 3 представлен график, показывающий влияние применения тройных слоев Pt и Ni-Sn катализаторов на селективность в отношении этилена в сопоставлении с тройным слоем одного Pt катализатора.

На фиг. 4 представлен график, показывающий влияние применения двойного слоя Pt и промотированного Sn Co катализаторов на селективность в отношении этилена в сопоставлении с двойным слоем одного Pt катализатора.

На фиг. 5 представлен график, показывающий влияние применения двойного слоя Pt и промотированного Cu Co катализаторов на селективность в отношении этилена в сопоставлении с двойным слоем одного Pt катализатора и одним слоем промотированного Cu Co катализатора.

На фиг. 6 представлен график, показывающий влияние применения двойного слоя Pt и промотированного Sn Pt катализаторов на селективность в отношении этилена в сопоставлении с одинарными слоями одного Pt и промотированного Sn Pt катализаторов.

На фиг. 7 представлен график, показывающий влияние применения двойных слоев Pt и промотированного Sn Ir катализаторов на селективность в отношении этилена в сопоставлении с двойным слоем одного Pt катализатора.

На фиг. 1 изображено устройство 10, включающее кварцевый реактор 12, заключенный в электрическую печь 14. Реактор 12 соединен со средством 16 подачи кислородсодержащего газа и средством 18 подачи углеводорода. Средство подачи углеводорода может включать средство совместной подачи, в частности, водорода и разбавителя, такого как азот. В рабочем состоянии в реакторе 12 предусмотрена каталитическая зона 20, которая способна поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего и включает в пределах от 1 до 3 каталитических слоев, 22, 24 и 26. Каталитические слои 22, 24 и 26 размещены между теплозащитными экранами 28, 30.

Для работы печь 14 подготавливают таким образом, чтобы свести к минимальным теплотери, реагенты вводят в реактор по линии 32. По мере вхождения реагентов в контакт с каталитическими слоями 22, 24 и 26 некоторое количество углеводородного сырья сгорает с выделением воды и оксидов углерода. Сгорает также с образованием воды необязательно совместно вводимый водород. Обе эти реакции горения являются экзотермическими, а выделяющееся при этом тепло используют для осуществления крекинга углеводорода с образованием олефина.

Приготовление катализатора

Катализатор А (1 мас.% Pt на оксиде алюминия).

Блоки из вспененного оксида алюминия (диаметром 28 мм и высотой 30 мм с 30 порами на дюйм) несколько раз пропитывали водным раствором хлорида тетраамминплатины(II). Раствор хлорида тетраамминплатины(II) готовили с использованием достаточного количества соли для достижения номинального содержания Pt 1 мас.%, когда в готовую каталитическую композицию вводили весь металл этой соли. Деионизированную воду в растворе хлорида тетраамминплатины использовали в таком объеме, который был эквивалентным трехкратному объему блоков из вспененного оксида алюминия. Между пропитками избыточный раствор из пористых блоков удаляли. Далее эти пористые блоки сушили на воздухе при температуре от 120 до 140°C в течение приблизительно 30 мин с последующим кальцинирова-

нием на воздухе при 450°C в течение приблизительно 30 мин (для разложения соли Pt на поверхности вспененного материала до металлической Pt). После того как вспененный материал абсорбировал весь раствор (как правило, требовались три пропитки), блоки сушили и подвергали заключительному кальцинированию на воздухе при 1200°C в течение 6 ч.

Катализатор Б (1 мас.% Pt, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Блоки из вспененного оксида алюминия (99,5% оксида алюминия; диаметром 28 мм и высотой 30 мм с 30 порами на дюйм) поочередно пропитывали водными растворами хлорида тетраамминплатины(II) и хлорида олова(II)/HCl. Эти водные растворы готовили с использованием достаточного количества соли для достижения конечного содержания 1 мас.% платины и 4 мас.% олова, исходя из предположения о 100%-ной абсорбции, и деионизированной воды в таком объеме, который был эквивалентным трехкратному объему пропитываемых материалов носителей. Между пропитками избыточный раствор из пористых блоков удаляли и эти пористые блоки сушили на воздухе при температуре от 120 до 140°C с последующим кальцинированием на воздухе при 450°C в течение приблизительно 30 мин. После того как пористые блоки полностью абсорбировали растворы, блоки сушили и кальцинировали на воздухе при 600°C в течение 6 ч.

Катализатор В (3 мас.% Pt на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора А, за исключением того, что использовали раствор хлорида тетраамминплатины(II) достаточной концентрации для получения катализатора, обладавшего номинальным содержанием Pt 3 мас.%.

Катализатор Г (0,2 мас.% Ni, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора Б, за исключением того, что блоки из вспененного оксида алюминия поочередно пропитывали водными растворами нитрата никеля(II) и хлорида олова(II)/разбав.HCl достаточной концентрации для получения катализатора, обладавшего номинальным содержанием Ni 0,2 мас.% и олова 4 мас.%.

Катализатор Д (1 мас.% Ni, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора Г, за исключением того, что концентрация использованного раствора нитрата никеля(II) давала возможность получить катализатор, обладавший номинальным содержанием Ni 1 мас.%.

Катализатор Е (1 мас.% Co, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора Б, за исключением того, что блоки из вспененного оксида алюминия поочередно пропитывали водными растворами нитрата кобальта(II) и хлорида олова(II)/разбав.HCl достаточной концентрации для получения катализатора, обладавшего номинальным содержанием Co 1 мас.% и олова 4 мас.%.

Катализатор Ж (1 мас.% Co, 0,3 мас.% Cu на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора Б, за исключением того, что блоки из вспененного оксида алюминия поочередно пропитывали водными растворами нитрата кобальта(II) и хлорида меди(II) достаточной концентрации для получения катализатора, обладавшего номинальным содержанием Co 1 мас.% и меди 0,3 мас.%.

Катализатор З (1 мас.% Pt, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Готовили этанольный раствор, включавший платинохлористо-водородную кислоту, H_2PtCl_6 , хлорид олова(II), $SnCl_2$ и небольшое количество соляной кислоты. Этот раствор включал достаточное количество платинохлористо-водородной кислоты и соли олова для достижения конечного содержания платины 1 мас.% и олова 4 мас.%, когда во время пропиток материалом носителя полностью абсорбировались все компоненты. Этанол использовали в таком объеме, который был эквивалентным трехкратному объему блоков из вспененного оксида алюминия, которые применяли в качестве материала носителя. Блоки из вспененного оксида алюминия (с 30 порами на дюйм, диаметром 28 мм и высотой 30 мм) несколько раз пропитывали этанольным раствором до тех пор, пока эти блоки не абсорбировали весь раствор (требовались 4 пропитки). Между пропитками избыточный раствор из пористых блоков удаляли и блоки сушили на воздухе при температуре от 120 до 140°C с последующим кальцинированием на воздухе при 450°C в течение приблизительно 30 мин. После того как пористые блоки полностью абсорбировали раствор, блоки сушили и подвергали заключительному кальцинированию на воздухе при 600°C в течение 6 ч.

Катализатор И (1 мас.% Ir, 0,3 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора Б, за исключением того, что блоки из вспененного оксида алюминия поочередно пропитывали водными растворами хлорида иридия(III) и хлорида олова(II)/разбав.HCl достаточной концентрации для получения катализатора, обладавшего номинальным содержанием Ir 1 мас.% и Sn 0,3 мас.%.

Катализатор К (3 мас.% Pt на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора А, за исключением того, что использовали блоки из вспененного оксида алюминия, обладавшие размерами: по 15 мм в диаметре и 30 мм высотой и пористостью 30 пор на дюйм, и эти блоки пропитывали раствором хлорида тетраамминплатины(II) достаточной концентрации для достижения номинального содержания Pt 3 мас.%.

Катализатор Л (1 мас.% Cu на оксиде алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора А, за исключением того, что использовали блоки из вспененного оксида алюминия, обладавшие размерами: по 15 мм в диаметре и 30 мм высотой и пористостью 30 пор на дюйм, и эти блоки пропитывали раствором нитрата меди(II) достаточной концентрации для достижения номинального содержания Cu 1 мас. %.

Катализатор М (3 мас. % Pt на сферических частицах оксида алюминия).

Сферические частицы оксида алюминия (диаметром 1,8 мм, с удельной площадью поверхности приблизительно 210 м²/г, получены от фирмы Condea) предварительно кальцинировали на воздухе при 1200°C в течение 6 ч с целью устранения всей остаточной пористости, связанной с этими сферическими частицами.

Определяли массу сферических частиц, которые предназначались для использования в процессе приготовления, а массу металлической платины, которая требовалась для достижения конечного "целевого" содержания платины 3 мас. %, рассчитывали с помощью приведенного ниже уравнения:

количество необходимой элементной платины (г) = 3/100 x масса сферических частиц оксида алюминия (г)

Хлорид тетраамминплатины(II) в количестве, которое соответствовало расчетной массе металлической платины, растворяли в таком объеме деионизированной воды, который был эквивалентным объему слоя сферических частиц оксида алюминия.

Сферические частицы помещали в платинусодержавший раствор приблизительно на 20 мин. Избыток платинусодержавшего раствора удаляли, сферические частицы переносили на сушильный лоток из диоксида кремния и в сушильном шкафу, в котором задавали температуру 120°C, их выдерживали при этой температуре в течение 30 мин для удаления влаги. Далее сферические частицы переносили в печь для кальцинирования, в которой задавали температуру 450°C, и выдерживали при 450°C в течение 30 мин, переносили в сушильный шкаф для охлаждения до 120°C, после чего вновь давали остыть до комнатной температуры. Затем оставшийся платинусодержавший раствор абсорбировали сферическими частицами и операции сушки и кальцинирования повторяли до тех пор, пока сферические частицы не абсорбировали весь платинусодержавший раствор. После заключительного кальцинирования при 450°C сферические частицы подвергали дополнительному высокотемпературному кальцинированию при 1200°C в течение 6 ч (температуру повышали с 450 до 1200°C со скоростью 5°C/мин), а затем им давали остыть до комнатной температуры.

Катализатор Н (1 мас. % Cu на сферических частицах оксида алюминия).

Проводили такой же процесс приготовления, как в случае катализатора М, за исключением того, что содержащий Pt раствор заменяли достаточным количеством раствора нитрата меди(II) для достижения конечного целевого содержания меди 1 мас. %.

Эксперимент 1 (двойной слой - 1 мас. % Pt на оксиде алюминия; 1 мас. % Pt на оксиде алюминия).

2 каталитических слоя катализатора А размещали последовательно относительно друг друга в реакторе, представленном на фиг. 1, в качестве каталитических слоев 22 и 24 (причем каталитический слой 22 являлся первым каталитическим слоем). Каталитический слой обладал размерами: 15 мм в диаметре и 30 мм высотой и пористостью 30 пор на дюйм. Внутренний диаметр реактора составлял 28 мм.

Печь в реакторе настраивали на 750°C.

Затем над каталитическими слоями пропускали кислород, этан, водород и азот с постоянной скоростью общего газового потока 36,9 нл/мин. Скорости газовых потоков регулировали с помощью thermal mass flow регуляторов, полученных от фирмы Bronkhorst HiTec BV. Объемометрическое соотношение H₂/O₂ в исходных материалах поддерживали на уровне приблизительно 2:1, в то время как концентрацию азота в сырье для возможности создания массового баланса поддерживали на уровне 10%. Во время проведения реакции соотношение кислород/этан в исходных материалах регулировали таким образом, чтобы варьировать степень конверсии этана от приблизительно 40 до 90%. Определяли соответствующие изменения селективности в отношении этилена, результаты представлены дальше на фиг. 2.

Состав продукта анализировали с помощью газового хроматографа, снабженного термокондуктометрическим и пламенно-ионизационным детекторами.

Пример 1 (двойной слой - 1 мас. % Pt на оксиде алюминия; 1 мас. % Pt, 4 мас. % Sn на оксиде алюминия).

Эксперимент 1 повторяли, за исключением того, что в качестве каталитического слоя 22 использовали катализатор А, а в качестве каталитического слоя 24 использовали катализатор Б и перед реакцией каталитические слои 22 и 24 восстанавливали *in situ* пропусканьем над этими слоями приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Полученные данные о селективности этилена представлены на фиг. 2.

Можно видеть, что в каталитической зоне, включавшей слой промотированного оловом платинового катализатора, находившийся в технологической линии после слоя платинового катализатора, обеспечивалась более высокая селективность в отношении этилена, чем достигнутая в эксперименте 1, в котором каталитическая зона включала 2 слоя с одним только платиновым катализатором.

Пример 2 (тройной слой - 1 мас. % Pt на оксиде алюминия; оксид алюминия; 1 мас. % Pt, 4 мас. % Sn на оксиде алюминия).

Процесс примера 1 повторяли, за исключением того, что между каталитическими слоями 22 и 24 размещали блок из оксида алюминия. Достигнутые значения селективности в отношении этилена пред-

ставлены на фиг. 2. Как показано на фиг. 2, селективность в отношении этилена, достигнутая с применением каталитической зоны, которая включала последовательные слои платины, оксида алюминия и промотированной оловом платины, превышала селективность, которой добивались с применением каталитической зоны, включавшей 1 слой платины, но была ниже селективности, достигнутой с помощью каталитической зоны, включавшей промотированный оловом платиновый каталитический слой, находившийся в технологической линии после слоя с одним только платиновым катализатором.

Эксперимент 2 (тройной слой - 3 мас.% Pt; 3 мас.% Pt; 3 мас.% Pt).

3 слоя катализатора В последовательно размещали в реакторе, представленном на фиг. 1, в виде каталитических слоев 22, 24 и 26. Далее 3 каталитических слоя восстанавливали *in situ* пропуском над этими слоями приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Затем аналогично эксперименту 1 над каталитическими слоями пропускали кислород, этан, водород и азот. Определяли соответствующие изменения селективности в отношении этилена, результаты представлены на фиг. 3.

Пример 3 (тройной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 0,2 мас.% Ni, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия; 0,2 мас.% Ni, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Эксперимент 2 повторяли, за исключением того, что в качестве каталитического слоя 22 использовали катализатор В, а в качестве каталитических слоев 24 и 26 использовали катализатор Г и этих 3 слоя восстанавливали *in situ* пропуском над слоями приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Полученные в примере 3 данные по селективности в отношении этилена представлены на фиг. 3. Эти результаты показывают, что применение каталитической зоны, включавшей два промотированных оловом никелевого катализатора, находившихся в технологической линии после слоя с одним только платиновым катализатором, обуславливало более высокую селективность в отношении этилена, чем та, которую наблюдали в эксперименте 2, где каталитическая зона включала 3 слоя с одной только Pt.

Пример 4 (тройной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Ni, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия; 1 мас.% Ni, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Процесс примера 3 повторяли, за исключением того, что в качестве каталитических слоев 24 и 26 использовали катализатор Д.

Полученные в примере 4 данные по селективности в отношении этилена представлены на фиг. 3. Эти результаты показывают, что применение каталитической зоны, включавшей 2 слоя с 1 мас.% Ni и 4 мас.% Sn, находившихся в технологической линии после одного только платинового катализатора, обуславливало более высокую селективность в отношении этилена, чем та, которую наблюдали в эксперименте 2, где применяли каталитическую зону с 3 слоями с одной только Pt. Однако при сопоставлении с данными по селективности, полученными в примере 3, можно видеть, что при повышенном содержании никеля селективность понижалась в большей мере при высокой степени конверсии этана.

Эксперимент 3 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 3 мас.% Pt на оксиде алюминия).

2 каталитических слоя катализатора В размещали последовательно в реакторе, представленном на фиг. 1, в качестве каталитических слоев 22 и 24.

Затем аналогично эксперименту 1 над каталитическими слоями пропускали кислород, этан, водород и азот. Определяли соответствующие изменения селективности в отношении этилена, результаты представлены дальше на фиг. 4.

Пример 5 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Co, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Эксперимент 3 повторяли, за исключением того, что в качестве каталитического слоя 24 использовали катализатор Е и каталитические слои 22 и 24 восстанавливали *in situ* пропуском над слоями приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Полученные в примере 5 данные по селективности в отношении этилена представлены на фиг. 4. Эти результаты показывают, что применение каталитической зоны, включавшей слой промотированного оловом кобальтового катализатора, находившийся в технологической линии после слоя с одним только платиновым катализатором, обуславливало более высокую селективность в отношении этилена, чем та, которую наблюдали в эксперименте 3, где применяли каталитическую зону, включавшую 2 каталитических слоя с одной только платиной.

Эксперимент 4 (одинарный слой - 1 мас.% Co, 0,3 мас.% Cu на оксиде алюминия).

Катализатор Ж помещали в реактор, представленный на фиг. 1, в качестве единственного каталитического слоя (22). Далее каталитический слой восстанавливали *in situ* пропуском над этим слоем приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Затем аналогично эксперименту 1 над катализатором пропускали кислород, этан, водород и азот. Определяли соответствующие изменения селективности в отношении этилена, результаты представлены на фиг. 5.

Эксперимент 4А (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 3 мас.% Pt на оксиде алюминия).

Эксперимент 4 повторяли, за исключением того, что использовали 2 слоя катализатора В (22, 24).

Пример 6 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Co, 0,3 мас.% Cu на оксиде алю-

миния).

Эксперимент 4 повторяли, за исключением того, что в качестве каталитического слоя 22 использовали катализатор В, а в качестве каталитического слоя 24 использовали катализатор Ж.

Полученные в примере 6 данные о селективности в отношении этилена представлены на фиг. 5. Как можно видеть из фиг. 5, применение каталитической зоны, включавшей слой платинового катализатора и слой промотированного медью кобальтового катализатора, обуславливало более высокую селективность в отношении этилена, чем достигнутая в каталитической зоне, которая включала единственный слой промотированного медью кобальтового катализатора.

На фиг. 5 проиллюстрирована также селективность в отношении этилена, достигнутая в эксперименте 4А. Из фиг. 5 вполне очевидно, что селективность в отношении этилена, достигнутая в каталитической зоне, включавшей слой платинового катализатора и слой промотированного медью кобальтового катализатора, также превосходила селективность, которой добивались в каталитической зоне, включавшей 2 слоя одного только платинового катализатора.

Эксперимент 5 (одинарный слой - 1 мас.% Pt, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

В реактор, представленный на фиг. 1, в качестве единственного каталитического слоя (22) помещали катализатор 3. Далее каталитический слой восстанавливали *in situ* пропуском над этим слоем приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Затем аналогично эксперименту 1 над каталитическим слоем пропускали кислород, этан, водород и азот. Определяли соответствующие изменения селективности в отношении этилена, результаты представлены на фиг. 6. Можно видеть, что селективность в отношении этого олефина, достигнутая в каталитическом слое, приготовленном с применением этанольного метода приготовления катализатора 3, оказывалась относительно низкой.

Пример 7 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Pt, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Эксперимент 5 повторяли, за исключением того, что применяли 2 каталитических слоя (22, 24). В качестве каталитического слоя 22 использовали катализатор В, а в качестве каталитического слоя 24 использовали катализатор 3.

Полученные в примере 7 данные по селективности в отношении этилена представлены на фиг. 6. Из изучения фиг. 6 можно видеть, что применение каталитической зоны, включавшей слой промотированного оловом платинового катализатора, размещенный в технологической линии после слоя одного только платинового катализатора, обуславливал более высокую селективность в отношении олефина в сравнении с каталитической зоной, которая включала единственный слой промотированного оловом платинового катализатора.

На фиг. 6 проиллюстрирована также селективность в отношении этилена, достигнутая с применением каталитической зоны, включавшей 2 каталитических слоя, содержащих по 3 мас.% Pt (катализатор В). Как можно видеть из фиг. 6, данные по селективности в отношении олефина, полученные с применением каталитической зоны, включавшей слой промотированного оловом платинового катализатора, размещенный в технологической линии после слоя одного только платинового катализатора, превосходили селективность, которой добивались с применением каталитической зоны, включавшей 2 слоя одного только платинового катализатора.

Пример 8 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Ir, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Катализатор В и катализатор И последовательно размещали в реакторе, представленном на фиг. 1, в виде каталитических слоев соответственно 22 и 24. Далее слои восстанавливали *in situ* пропуском над этими слоями приблизительно 1,0 нл/мин водорода и 1,5 нл/мин азота при 750°C в течение 1 ч.

Затем аналогично эксперименту 1 над катализатором пропускали кислород, этан, водород и азот. Определяли соответствующие изменения селективности в отношении этилена, результаты представлены на фиг. 7. На фиг. 7 проиллюстрирована также селективность в отношении этилена, достигнутая с применением каталитической зоны, включавшей 2 каталитических слоя, содержащих по 3 мас.% Pt (катализатор В). Вполне очевидно, что данные по селективности в отношении олефина, достигнутые с применением каталитической зоны, включавшей слой промотированного оловом иридиевого катализатора, размещенный в технологической линии после слоя одного только платинового катализатора, превосходили те, которых добивались с применением каталитической зоны, включавшей 2 слоя одного только платинового катализатора.

Пример 9 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Ir, 4 мас.% Sn на оксиде алюминия).

Процесс примера 8 повторяли в идентичных технологических условиях. Из фиг. 7 вполне очевидно, что полученные данные по селективности в отношении этилена были практически идентичными тем, которых добивались в примере 8.

Эксперимент 6 (одинарный слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия).

Слой катализатора К, обладавший размерами: 15 мм в диаметре и 60 мм высотой и объемом 10,60 см³, помещали в реактор, представленный на фиг. 1.

Этот каталитический слой в азотной атмосфере под реакционным давлением нагревали до приблизительно 200°C. Исходные кислород, этан, водород и азот смешивали и предварительно нагревали до приблизительно 175°C, а затем в условиях, указанных в приведенной ниже табл. 1, вводили в контакт с

катализатором. Абсолютное реакционное давление составляло 1 бар.

По результатам анализа скоростей потоков сырья и продукта и составов с помощью следующих уравнений рассчитывали конверсию этана и селективность в отношении этилена.

$$\text{Конверсия этана (\%)} = 100 \times \frac{\text{вводимый этан (г/мин)} - \text{этан в продукте (г/мин)}}{\text{вводимый этан (г/мин)}}$$

$$\text{Селективность в отношении этилена (г на 100 г подвергнутого конверсии этана)} = 100 \times \frac{\text{этилен в продукте (г/мин)}}{\text{этан в сырье (г/мин)} - \text{этан в продукте (г/мин)}}$$

Эти результаты представлены в табл. 1.

Пример 10 (двойной слой - 3 мас.% Pt на оксиде алюминия; 1 мас.% Cu на оксиде алюминия).

Эксперимент 6 повторяли, за исключением того, что в реактор вводили слой катализатора Л, размещенный в технологической линии сразу же за катализатором К таким образом, что между их слоями отсутствовал зазор. Слой катализатора Л обладал следующими размерами: 15 мм в диаметре и 60 мм высотой.

Данные по селективности в отношении этилена, полученные в примере 10, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Каталитическая зона	Темп. предварительного нагрева (°C)	Темп. по поверхности катализатора (°C)	Темп. на выходе из катализатора (°C)	C ₂ H ₆ нл/мин	H ₂ нл/мин	O ₂ нл/мин	Подача N ₂ нл/мин	Всего в реактор	Массовое соотношение в сырье O ₂ /C ₂ H ₆	Конверсия этана (%)	Селективность в отношении C ₂ H ₄ (г на 100 г подвергнутого конверсии этана)
Экспер.6	180	491	912	6,46	6,30	3,15	1,77	17,68	0,65	63,30	71,66
Экспер.6	180	500	924	6,18	6,49	3,24	1,78	17,69	0,70	69,98	69,83
Экспер.6	178	507	933	5,92	6,66	3,33	1,76	17,67	0,75	76,30	67,92
Экспер.6	176	514	945	5,68	6,82	3,41	1,74	17,65	0,80	81,77	65,35
Экспер.10	182	621	911	7,48	5,61	2,81	1,56	17,46	0,50	47,43	79,07
Экспер.10	181	635	919	7,11	5,86	2,93	1,55	17,45	0,55	53,46	78,18
Экспер.10	181	652	928	6,77	6,06	3,05	1,53	17,41	0,60	60,67	76,35
Экспер.10	175	662	933	6,46	6,30	3,15	1,54	17,45	0,65	67,04	74,79
Экспер.10	178	680	941	6,18	6,49	3,24	1,52	17,43	0,70	73,25	72,60
Экспер.10	179	694	950	5,92	6,66	3,33	1,52	17,43	0,75	78,50	70,70
Экспер.10	177	717	968	5,68	6,82	3,41	1,54	17,45	0,80	85,03	67,05

Из табл. 1 вполне очевидно, что каталитическая зона, включавшая слой одного только медного катализатора, размещенный в технологической линии после слоя одного только платинового катализатора, проявляла повышенную селективность в отношении олефина в сравнении с каталитической зоной, включавшей единственный слой одного только платинового катализатора.

Эксперимент 7 (одинарный слой - 3 мас.% Pt на сферических частицах оксида алюминия).

Катализатор М испытывали в виде слоя насадки из сферических частиц, опирающихся на пористый блок из оксида алюминия, обладавший размерами: 15 мм в диаметре и 10 мм высотой и пористостью 30 пор на дюйм. Каталитический слой обладал размерами: 15 мм в диаметре и 60 мм высотой и объемом 10,60 см³. Слой катализатора помещали в металлический реактор (с внутренним диаметром 15 мм) с кварцевой футеровкой, снабженный оболочкой для создания давления. Оболочку для создания давления извне не нагревали.

Каталитический слой продували потоком азота под абсолютным давлением 1,8 бара и с помощью электронагревателей температуру поступающего газа повышали до приблизительно 200°C.

Потоки этана, водорода, кислорода и азота смешивали, а затем пропускали над каталитическим слоем, составы указаны в табл. 2.

Состав продукта анализировали с помощью газового хроматографа, снабженного термокондуктометрическим и пламенно-ионизационным детекторами. Скорости подачи газа регулировали с помощью thermal mass flow регуляторов (получены от фирмы Bronkhorst HiTec BV).

По результатам анализа скоростей потоков сырья и продукта и составов с помощью уравнений, приведенных в вышеописанном эксперименте 6, рассчитывали значения конверсии этана и селективности в отношении этилена, результаты представлены в табл. 2.

Пример 11 (двойной слой - 3 мас.% Pt на сферических частицах оксида алюминия; 1 мас.% Cu на сферических частицах оксида алюминия).

Эксперимент 7 повторяли, за исключением того, что применяли двойной каталитический слой. Слой катализатора Н (15 мм в диаметре, 30 мм высотой) помещали в технологической линии сразу же за слоем катализатора М (15 мм в диаметре, 30 мм высотой) таким образом, что между обоими слоями от-

сутствовал зазор. Слой катализатора Н опирался на пористый блок из оксида алюминия, обладавший размерами: 15 мм в диаметре и 10 мм высотой и пористостью 30 пор на дюйм.

Полученные данные по селективности в отношении этилена представлены в табл. 2.

Таблица 2

Катализатор	Темп. сырья (°С)	Темп. поверхности катализатора (°С)	Темп. на выходе из катализатора (°С)	C ₂ H ₆ нл/мин	H ₂ нл/мин	O ₂ нл/мин	N ₂ нл/мин	Суммарная подача в реактор нл/мин	Массовое соотношение в сырье O ₂ /C ₂ H ₆	Конверсия C ₂ H ₆ (%)	Селективность в отношении C ₂ H ₄ (г на 100 г подвергнутого конверсии этана)
М	247	744	816	41,64	31,04	15,61	3,10	91,39	0,50	37,11	68,80
М	249	754	836	39,45	32,61	16,29	3,08	91,44	0,55	44,67	67,16
М	246	764	852	37,56	33,85	16,93	0,00	88,33	0,60	50,11	68,07
М	246	775	865	35,89	34,85	17,48	3,04	91,26	0,65	55,56	66,23
М	245	774	875	34,30	35,97	18,01	3,06	91,34	0,70	62,74	66,12
М	245	778	885	32,89	36,87	18,49	3,12	91,37	0,75	68,41	63,28
М	244	781	895	31,57	37,88	18,96	3,08	91,50	0,80	73,80	63,09
М	244	779	907	30,31	38,66	19,33	3,08	91,39	0,85	78,89	60,95
М и Н	240	950	920	41,62	31,16	15,61	4,42	92,80	0,50	56,66	76,68
М и Н	241	905	931	39,47	32,61	16,31	4,32	92,72	0,55	63,45	75,55
М и Н	241	861	941	37,60	33,85	16,94	4,15	92,53	0,60	70,20	72,17
М и Н	241	848	952	35,90	34,97	17,47	4,07	92,40	0,65	74,95	71,84
М и Н	242	851	963	34,32	35,97	18,01	3,99	92,29	0,70	80,62	67,67
М и Н	242	860	975	32,90	36,98	18,51	3,92	92,31	0,75	84,74	66,23
М и Н	242	873	989	31,57	37,88	18,95	3,86	92,26	0,80	88,58	63,00
М и Н	242	887	1006	30,32	38,66	19,33	3,80	92,11	0,85	91,82	59,19

Катализатор М: 3 мас.% Pt на оксиде алюминия.

Катализатор Н: 1 мас.% Cu на оксиде алюминия.

Данные табл. 2 ясно показывают, что применение каталитической зоны, включавшей слой медного катализатора, размещенный в технологической линии после одного только платинового катализатора, позволял добиться более высокой селективности в отношении олефина, чем применение каталитической зоны, включавшей одинарный слой платинового катализатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения олефина, включающий пропускание смеси углеводорода с кислородсодержащим газом через каталитическую зону, которая способна поддерживать горение при превышении верхнего предела воспламеняемости горючего, причем эта каталитическая зона включает, по меньшей мере, первый каталитический слой и второй каталитический слой, где первый каталитический слой включает катализатор на основе металла VIII группы Периодической таблицы элементов, представляющий собой смесь по меньшей мере двух металлов, выбранных из родия, платины и палладия, и/или представляющий собой промотированный катализатор на основе металла VIII группы Периодической таблицы элементов, и где второй каталитический слой расположен в технологической линии после первого каталитического слоя, по составу отличается от первого каталитического слоя и включает металл VIII группы Периодической таблицы элементов.

2. Способ по п. 1, в котором первый каталитический слой включает платину.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором первый каталитический слой включает платину и палладий.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором металл VIII группы в составе второго каталитического слоя выбирают из родия, платины, палладия или их смесей.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором первый каталитический слой и/или второй каталитический слой нанесен на носитель.

6. Способ по п. 5, в котором носитель представляет собой керамический носитель.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором каталитическая зона включает дополнительные каталитические слои.

8. Способ по п. 7, в котором каталитическая зона включает от 3 до 10 слоев.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором первый и второй каталитические слои непосредственно примыкают друг к другу.

10. Способ по любому из пп. 1-8, в котором между первым и вторым каталитическими слоями предусмотрен зазор.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором углеводород представляет собой сырье, содержащее углеводороды парафинового ряда, у которых имеются по меньшей мере два углеродных атома.

12. Способ по п. 11, в котором углеводород выбирают из группы, включающей этан, пропан, бутан, бензинолигроиновую фракцию, газойль, вакуумный газойль и их смеси.

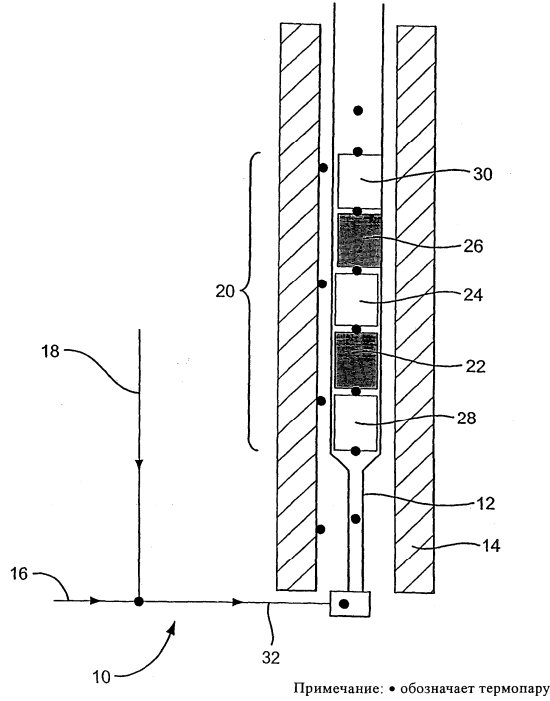
13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором молярное соотношение между углеводородом и кислородсодержащим газом превышает стехиометрическое соотношение между углеводородом и кислородсодержащим газом, которое требуется для полного сжигания до диоксида углерода и воды, в

5-16 раз.

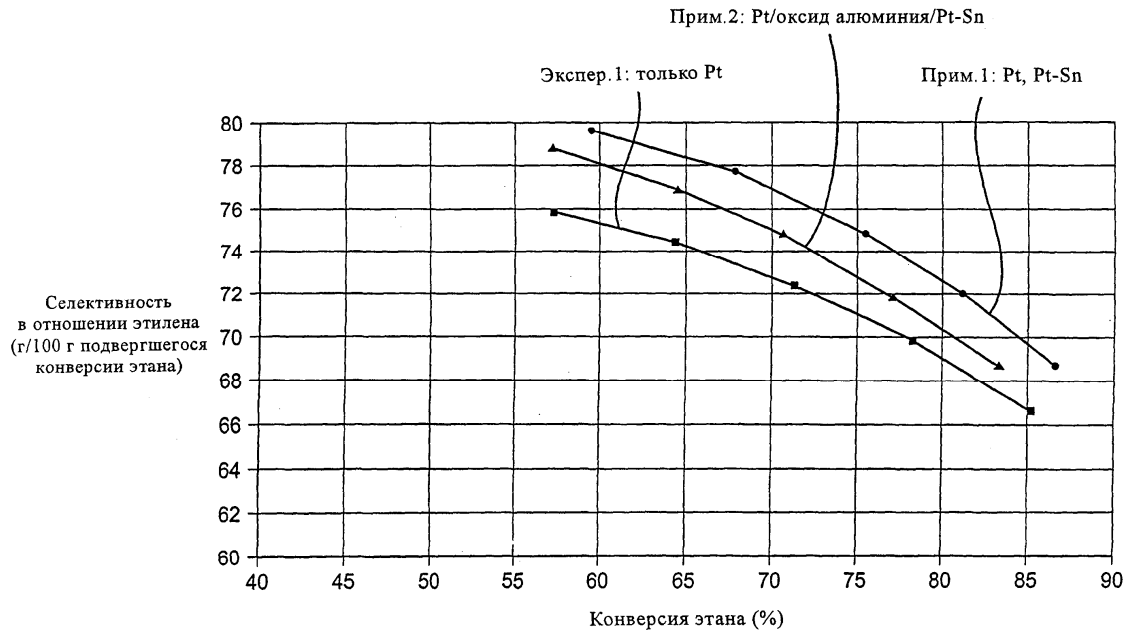
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором совместно вводят водород.

15. Способ по п.14, в котором значение молярного соотношения между водородом и кислородсодержащим газом находится в интервале от 0,2 до 4.

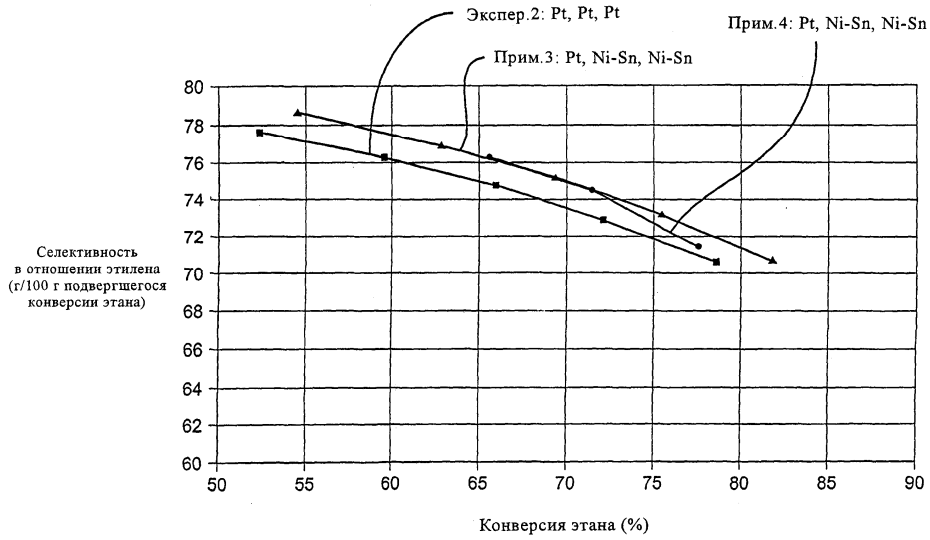
16. Способ по любому из предыдущих пунктов, который осуществляют при среднечасовой скорости подачи газа больше 10000/ч.



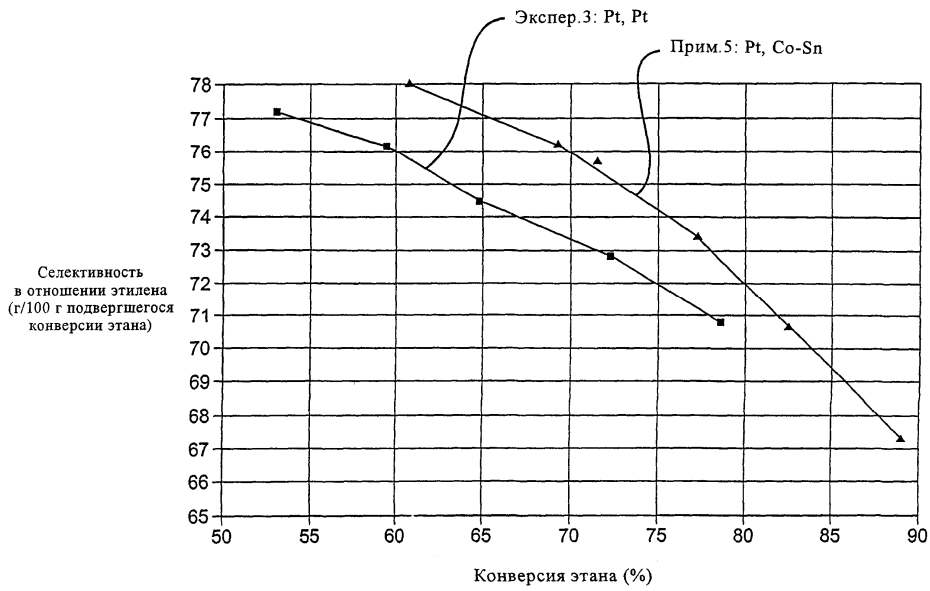
Фиг. 1



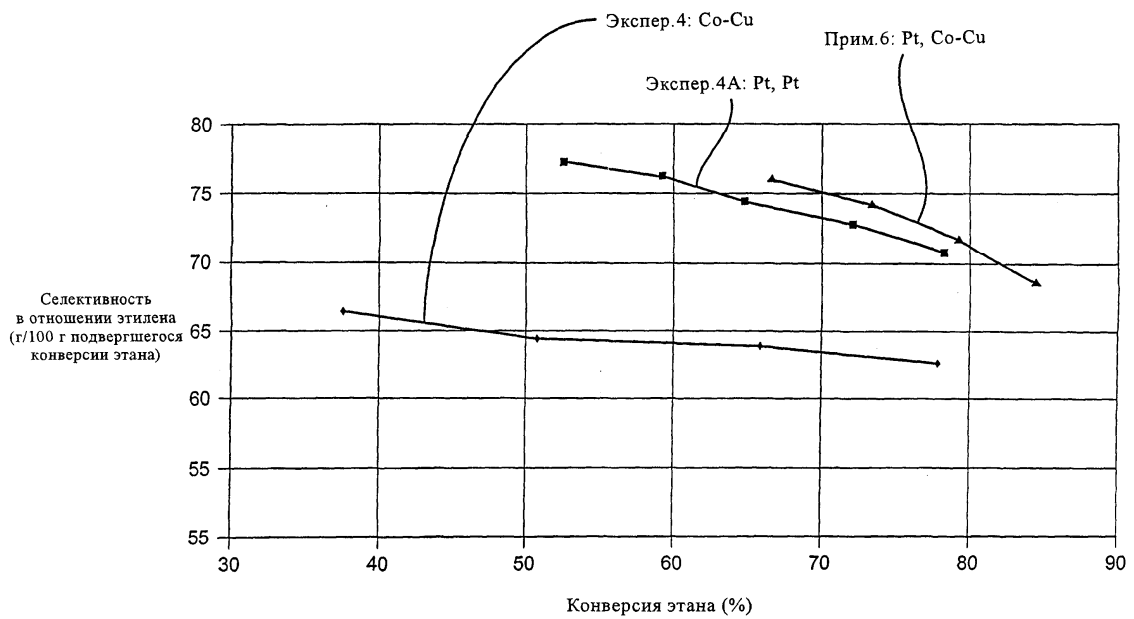
Фиг. 2



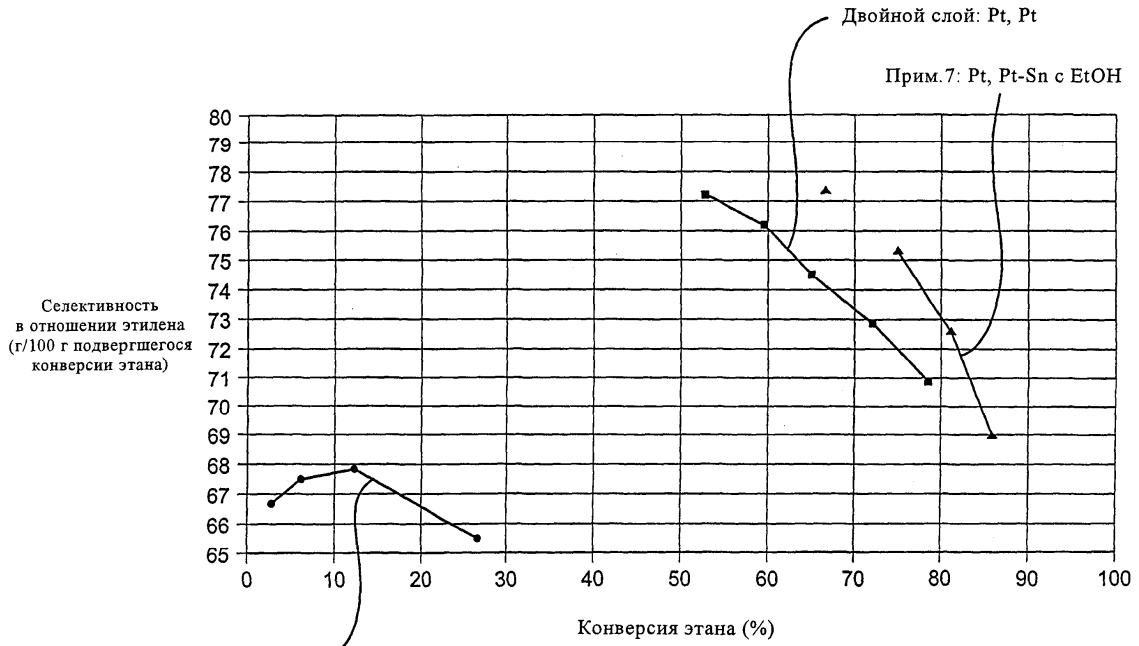
Фиг. 3



Фиг. 4

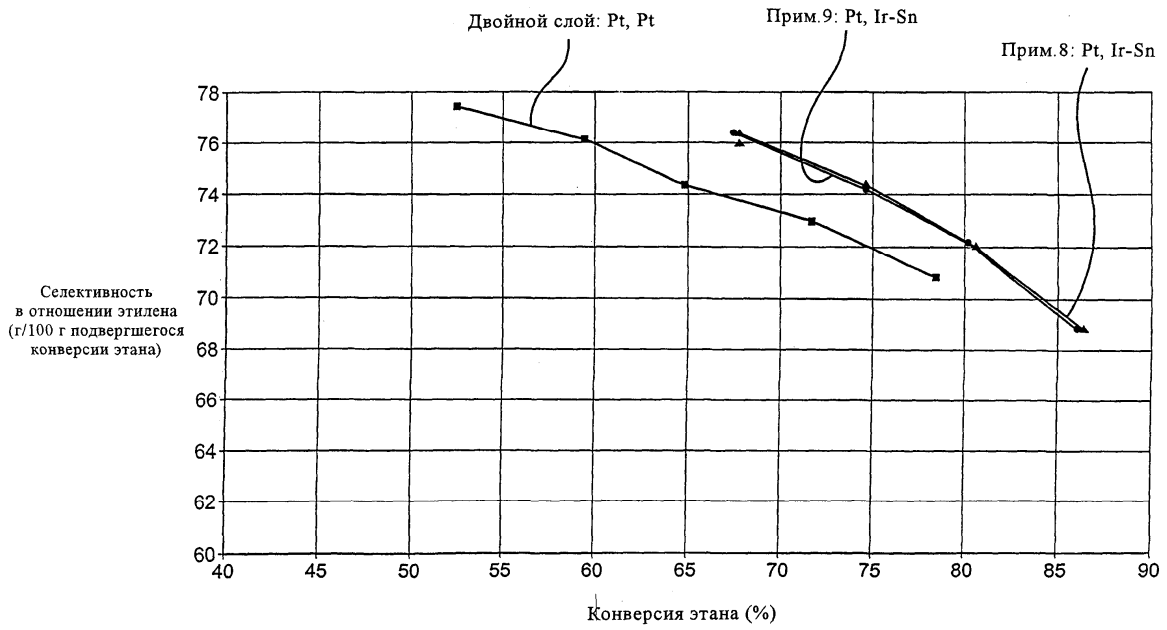


Фиг. 5



Экспер. 5: Pt-Sn с EtOH получ.

Фиг. 6



Фиг. 7



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6