



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
B01J 37/28 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/30 (2006.01)

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21)(22) Заявка: 2020119167, 12.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.11.2017 FR 1761063

(43) Дата публикации заявки: 22.12.2021 Бюл. № 36

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 22.06.2020

(86) Заявка РСТ:
EP 2018/080959 (12.11.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2019/101564 (31.05.2019)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(71) Заявитель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR)

(72) Автор(ы):

КАРРЕТТ, Пьер-Луи (FR),
ДЕЛЬКРУА, Дамьян (FR)

A

7

2020119167

RU

RU

2020119167

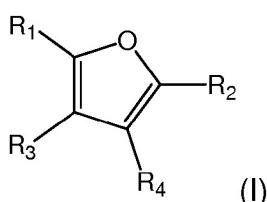
A

(54) КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ФУРАНОВОГО СОЕДИНЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В
СПОСОБЕ ГИДРООБРАБОТКИ ИЛИ ГИДРОКРЕКИНГА

(57) Формула изобретения

1. Катализатор, содержащий подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере один элемент группы VIB и фурановое соединение.

2. Катализатор по п. 1, причем фурановое соединение отвечает формуле (I)



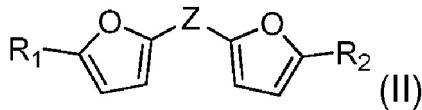
в которой каждый из радикалов R₁, R₂, R₃ и R₄ выбран из атома водорода, линейного, разветвленного или циклического углеводородного остатка, содержащего от 1 до 20 атомов углерода, альдегидной -C(O)H, кетоновой -C(O)R₅, карбоксильной -COOH, сложноэфирной -COOR₆, гидроксиметильной -CH₂OH, алcoxиметильной -CH₂OR₇, галогенометильной -CH₂X (X=Cl, Br или I), ацилгалогенидной -COX (X=Cl, Br или I),

спиртовой -OH групп, группы простого эфира OR₈, тиометильной -CH₂SH, (алкилсульфанил)метильной -CH₂SR₉, сложной тиоэфирной -COSR₁₀ групп, причем радикалы R₅-R₁₀ представляют собой линейный, разветвленный или циклический углеводородный остаток с 1-20 атомами углерода, и каждый из указанных радикалов R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ может дополнительно содержать гетероатом, галоген и/или по меньшей мере одну группу, выбранную из гидроксильной группы, альдегидной группы, кетоновой группы, карбоксильной группы, алкоатной группы, тиоловой группы, алкилсульфанильной группы, тиоалкоатной группы и аминогруппы.

3. Катализатор по п. 2, где радикалы R₃ и R₄ обозначают соответственно атом водорода.

4. Катализатор по одному из пп. 1-3, где фурановое соединение выбрано из 2-метилфурана, 2,5-диметилфурана, фурфурилового спирта, 1-(2-фурил)этанола, 2,5-бис (гидроксиметил)фурана, 5-(гидроксиметил)фурфурола, 5-гидроксиметил-2-фуроиновой кислоты, 2-метоксифурана, 2-фуральдегида, 5-метил-2-фуральдегида, 5-(этоксиметил)фуран-2-карбоксальдегида, 5-ацетоксиметил-2-фуральдегида, 5-хлорметилфурфурола, 2,5-дiformилфурана, 2-ацетилфурана, 2-ацетил-5-метилфурана, фуроиновой кислоты, 5-этилфуроиновой кислоты, 5-формил-2-фуроиновой кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты, диметил-2,5-фурандикарбоксилата, метил-2-фуроата, метил-5-метил-2-фуроата, фурфурилацетата, фурфурилпропионата, фурфурилмеркаптана, 2-[(метилсульфанил)метил]фурана, 2-фуранметантиолформиата, фурфурилтиоацетата, фурфурилтиопропионата, метил-2-фуроата, этил-3-(фурфурилтио)пропионата, фурфуриламина, 2-фуроилхлорида.

5. Катализатор по п. 1, где фурановое соединение является полифурановым соединением формулы (II)



в которой Z выбран из атома кислорода, атома серы, линейного, разветвленного или циклического углеводородного остатка, содержащего от 1 до 20 атомов углерода, и кроме того, может содержать гетероатом, галоген и/или по меньшей мере одну группу, выбранную из гидроксильной группы, альдегидной группы, кетоновой группы, карбоксильной группы, алкоатной группы, тиоловой группы, алкилсульфанильной группы, тиоалкоатной группы и аминогруппы, и в которой каждый из радикалов R₁, R₂, R₃ и R₄ выбран из атома водорода, линейного, разветвленного или циклического углеводородного остатка, содержащего от 1 до 20 атомов углерода, альдегидной -C(O)H, кетоновой -C(O)R₅, карбоксильной -COOH, сложноэфирной -COOR₆, гидроксиметильной -CH₂OH, алкооксиметильной -CH₂OR₇, галогенометильной -CH₂X (X=Cl, Br или I), ацилгалогенидной -COX (X=Cl, Br или I), спиртовой -OH групп, группы простого эфира OR₈, тиометильной -CH₂SH, (алкилсульфанил)метильной -CH₂SR₉, сложной тиоэфирной -COSR₁₀ групп, причем радикалы R₅-R₁₀ представляют собой линейный, разветвленный или циклический углеводородный остаток с 1-20 атомами углерода, и каждый из указанных радикалов R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ может дополнительно содержать гетероатом, галоген и/или по меньшей мере одну группу, выбранную из гидроксильной группы, альдегидной группы, кетоновой группы, карбоксильной группы, алкоатной группы, тиоловой группы, алкилсульфанильной группы, тиоалкоатной группы и аминогруппы.

6. Катализатор по п. 5, где фурановое соединение выбрано из бис(5-

формилфурфурилового) эфира, 2,2'-(тиодиметилен)дифурана и 5,5-бис(5-метил-2-фуанил)-2-пентанона.

7. Катализатор по одному из пп. 1-6, где содержание элемента группы VIB, выраженное в оксиде металла группы VIB, составляет от 5 до 40 мас.% от общего веса катализатора, а содержание элемента группы VIII, выраженное в оксиде металла группы VIII, составляет от 1 до 10 мас.% от общего веса катализатора.

8. Катализатор по одному из пп. 1-7, где мольное отношение элемента группы VIII к элементу группы VIB в катализаторе составляет от 0,1 до 0,8.

9. Катализатор по одному из пп. 1-8, дополнительно содержащий фосфор, причем содержание фосфора, выраженное в P_2O_5 , составляет от 0,1 до 20 мас.% от общего веса катализатора, а мольное отношение фосфора к элементу группы VIB в катализаторе больше или равно 0,05.

10. Катализатор по одному из пп. 1-9, где содержание фуранового соединения составляет от 1 до 45 мас.% от общей массы катализатора.

11. Катализатор по одному из пп. 1-10, дополнительно содержащий органическое соединение, отличное от фуранового соединения, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу.

12. Катализатор по п. 11, причем органическое соединение выбрано из соединений, содержащих одну или несколько химических групп, выбранных из карбоксильной, спиртовой, тиоловой, простой тиоэфирной, сульфоновой, сульфоксидной групп, группы простого эфира, альдегидной, кетоновой, сложноэфирной, карбонатной, аминовой, нитрильной, имидной, оксимовой, мочевинной и амидной групп.

13. Катализатор по п. 12, причем органическое соединение, отличное от фуранового соединения, выбрано из γ -валеролактона, 2-ацетилбутиrolактона, триэтиленгликоля, диэтиленгликоля, этиленгликоля, этилендиаминететрауксусной кислоты (EDTA), малеиновой кислоты, малоновой кислоты, лимонной кислоты, γ -кетовалериановой кислоты, диметилформамида, N-метилпирролидона, пропиленкарбоната, 2-метоксиэтил-3-оксобутаноата, 2-метакрилоил-оксиэтил-3-оксобутаноата, бицина, трицина или лактама.

14. Катализатор по одному из пп. 1-13, по меньшей мере частично сульфированный.

15. Способ получения катализатора по одному из пп. 1-14, включающий следующие стадии:

а) контактирование по меньшей мере одного соединения, содержащего элемент группы VIB, по меньшей мере одного соединения, содержащего элемент группы VIII, фуранового соединения и, необязательно, фосфора с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, или контактирование регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, с фурановым соединением, чтобы получить предшественник катализатора,

б) сушка указанного предшественника катализатора, полученного на стадии а), при температуре ниже 200 °C, без позднейшего обжига.

16. Способ получения катализатора по одному из пп. 1-14, включающий следующие стадии:

и) осаждение фуранового соединения на подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата путем осуществления этапа, на котором одновременно сводят вместе указанную подложку и фурановое соединение в жидким состоянии и без физического контакта между подложкой и жидким фурановым соединением, при температуре ниже температуры кипения фуранового соединения и в таких условиях по давлению и продолжительности, чтобы часть указанного фуранового

соединения переносилась в газообразном состоянии к подложке,

ii) контактирование по меньшей мере одного соединения, содержащего элемент группы VIB, по меньшей мере одного соединения, содержащего элемент группы VIII, и, необязательно, фосфор, с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата,

iii) сушка твердого вещества, полученного на стадии ii),

причем стадия i) проводится перед или после стадий ii) и iii) или во время стадии iii).

17. Способ получения катализатора по одному из пп. 1-14, включающий следующие стадии:

i') осаждение фуранового соединения на подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата путем осуществления этапа, на котором сводят вместе в закрытой или открытой камере подложку с пористым твердым веществом, содержащим фурановое соединение, причем этот этап проводится в таких условиях по температуре, давлению и продолжительности, чтобы часть указанного фуранового соединения переносилась через газовую фазу от пористого твердого вещества к подложке,

ii) контактирование по меньшей мере одного соединения, содержащего элемент группы VIB, по меньшей мере одного соединения, содержащего элемент группы VIII, и, необязательно, фосфор, с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата,

iii) сушка твердого вещества, полученного на стадии ii),

причем стадия i') проводится отдельно перед или после стадий ii) и iii).

18. Способ получения катализатора по одному из пп. 1-14, включающий следующую стадию:

i'') осаждение фуранового соединения на регенерированный катализатор, содержащий подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, путем осуществления этапа, на котором одновременно сводят вместе указанный регенерированный катализатор и фурановое соединение в жидком состоянии и без физического контакта между катализатором и жидким фурановым соединением, при температуре ниже температуры кипения фуранового соединения и в таких условиях по давлению и продолжительности, чтобы часть фуранового соединения переносилась в газообразном состоянии к катализатору, или

i''') осаждение фуранового соединения на регенерированный катализатор, содержащий подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, путем осуществления этапа, на котором сводят вместе в закрытой или открытой камере катализатор с пористым твердым веществом, содержащим фурановое соединение, причем этот этап проводят в таких условиях по температуре, давлению и продолжительности, чтобы часть указанного фуранового соединения переносилась через газовую фазу от пористого твердого вещества к подложке.

19. Применение катализатора по одному из пп. 1-14 в способе гидрообработки и/или гидрокрекинга углеводородных фракций.