(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 018593 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2013.09.30

(21) Номер заявки
201001016

(22) Дата подачи заявки
2009.01.23

(51) Int. Cl. ***B01J 27/16*** (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

(31) **08150687.5**
(32) **2008.01.25**
(33) **EP**
(43) **2011.02.28**
(86) **PCT/EP2009/050758**
(87) **WO 2009/092781 2009.07.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТОТАЛ ПЕТРОКЕМИКАЛС РИСЕРЧ ФЕЛЮЙ (BE)

(72) Изобретатель:
Нестеренко Николай, Вермейрен Вальтер, Ван Донк Сандер, Мино Дельфина (BE)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Борисова Е.Н. (RU)

(56) US-A-4579994
US-A-4088706
EP-A-0568913
EP-A-0909582
US-A-5380690
US-A1-2006161035

(57) Изобретение относится к способу получения модифицированного щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором молекулярного сита (M-P-модифицированного молекулярного сита), включающему следующие стадии: а) выбор по меньшей мере одного молекулярного сита, выбираемого из P-модифицированного молекулярного сита, которое содержит по меньшей мере 0,3 мас.% P, полученного деалюминированием молекулярного сита на стадии обработки паром, за которой следует стадия выщелачивания с использованием раствора кислоты, содержащего источник P; молекулярного модифицированного сита P в течение стадии (б) путем деалюминирования молекулярного сита на стадии обработки паром, за которой следует стадия выщелачивания с использованием раствора кислоты, содержащего источник P, посредством чего вводят по меньшей мере 0,3 мас.% P; б) приведение указанного молекулярного сита в контакт с соединением, содержащим щелочно-земельный или редкоземельный металл (M-содержащее соединение), для введения по меньшей мере 0,05 мас.% щелочно-земельного или редкоземельного металла в молекулярное сито. Изобретение также относится к каталитическому композиционному материалу, включающему: а) по меньшей мере 10 мас.% M-P-модифицированного молекулярного сита, включающего по меньшей мере 0,05 мас.% щелочно-земельного или редкоземельного металла (M) и по меньшей мере 0,3 мас.% P; б) при необходимости, фосфат металла; в) при необходимости, материал матрицы и г) при необходимости, связующее. Катализатор по изобретению также можно применять в способе получения олефинового продукта из кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья, где указанное кислородсодержащее, галогенсодержащее или серосодержащее органическое сырье приводят в контакт с каталитическим композиционным материалом по изобретению в XTO реакторе при условиях, эффективных для преобразования кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья в олефиновые продукты (выходящий поток XTO реактора). Каталитический композиционный материал по изобретению можно также применять, в дополнение или альтернативно, в способе OCP.

018593 B1

018593 B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к модифицированным молекулярным ситам, а также к их применению в конверсии органических соединений в легкие олефины. Изобретение применимо в качестве катализатора в различных процессах, включающих крекинг, гидрокрекинг, изомеризацию, реформинг, депарафинизацию, алкилирование, трансалкилирование и конверсию оксигенатов (или галогенсодержащих, или серосодержащих органических соединений) в легкие олефины.

Уровень техники

Ограниченный запас и увеличивающаяся стоимость сырой нефти вынуждают к поиску альтернативных способов получения углеводородных продуктов. Одним таким способом является конверсия кислородсодержащих (например, метанола), галогенсодержащих или серосодержащих органических соединений в углеводороды, в частности в легкие олефины, т.е. C_2-C_4, олефины, или бензин и ароматические соединения. В настоящей заявке конверсию указанных кислородсодержащих (также называемых оксигенатами), галогенсодержащих или серосодержащих органических соединений в углеводороды, в особенности, в легкие олефины, называют способом XTO. Интерес к способу XTO основан на том факте, что сырье, особенно метанол, можно получить из угля, биомассы, остатков переработки углеводородов, топливного мазута, органических отходов или природного газа путем получения синтез-газа, который затем дополнительно обрабатывают для получения метанола, способ XTO можно объединить со способом OCP (способом крекинга олефинов) для увеличения выработки олефинов. Способ XTO обеспечивает получение легких олефинов, таких как этилен и пропилен, так же как и тяжелых углеводородов, таких как бутены и выше. Эти тяжелые углеводороды крекируют в способе OCP для получения в основном этилена и пропилена.

Согласно US 5573990 метанол и/или диметилэфир превращают в легкие олефины в присутствии катализатора, который содержит по меньшей мере 0,7 мас.% фосфора и по меньшей мере 0,97 мас.% редкоземельных элементов, которые включены в структуру катализатора, и, как утверждают, увеличивают гидротермическую стабильность цеолита. Редкоземельные элементы предпочтительно обогащены лантаном, причем содержание лантана в катализаторе предпочтительно составляет от 2,5 до 3,5 мас.% от массы катализатора. Редкоземельные элементы вводят посредством пропитки кристаллической структуры водным раствором соли лантана, например $La(NO_3)_3$, или смешанных солей редкоземельных металлов, обогащенных лантаном. Катализатор на основе цеолита ZSM-5 имеет молярное отношение SiO_2/Al_2O_3 от 40 до 80, размер кристаллов от 1 до 10 мкм и адсорбционные емкости к н-гексану и воде от 10 до 11 мас.% и от 6 до 7 мас.%, соответственно. Указанный ZSM-5 синтезируют в присутствии темплата, затем экструдируют с коллоидным диоксидом кремния и преобразуют в водородную форму путем ионного обмена с использованием соляной кислоты.

US 20060144759 A1 относится к получению этилена и пропилена из каталитического крекинга углеводородов, которые могут включать ненасыщенные связи, однако в нем нет упоминания о кислородсодержащем сырье. Целью данного изобретения является обеспечение катализатора, который можно использовать в реакторе, допускающем непрерывную регенерацию катализатора. Таким образом, в качестве подходящего цеолита указывают цеолит с высоким содержанием диоксида кремния, предпочтительно, ZSM-5 и/или ZSM-11, имеющий молярное отношение SiO_2/Al_2O_3 от 25 до 800 и содержащий редкоземельный элемент, предпочтительно выбранный из лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния и диспрозия. Отмечают, что только механическое смешивание цеолита с редкоземельным соединением не является достаточным. Цеолит может также содержать другие компоненты, такие как щелочной металл, щелочно-земельный металл, переходный металл, благородный металл, галоген и фосфор.

В US 2007/0032379 A1 описан содержащий щелочно-земельный металл цеолит MFI, имеющий атомное отношение Si/Al от 30 до 400, причем атомное отношение щелочно-земельный металл/Al составляет от 0,75 до 15 и средний диаметр частиц составляет от 0,05 до 2 мкм. Этот цеолит обладает селективностью относительно получения низших углеводородов, например этилена и пропилена, из диметилэфира и/или метанола, и утверждают, что он имеет повышенный срок службы в качестве катализатора. Цеолит получают путем синтеза раствора сырьевого материала цеолита, который содержит источник SiO_2, источник оксида металла, источник щелочи и направляющий структуру агент, т.е. темплат, в присутствии соли щелочно-земельного металла, такой как ацетат кальция, и затравочных кристаллов цеолита. Это предполагает, что соль металла присутствует в кристаллической структуре цеолита.

Согласно US 4049573 обеспечивают каталитический способ конверсии низших одноатомных спиртов в углеводородную смесь, богатую этиленом и пропиленом и одноядерными ароматическими соединениями с высокой селективностью по параксилолу, используя катализатор, включающий кристаллический алюмосиликатный цеолит, имеющий отношение диоксида кремния к оксиду алюминия по меньшей мере примерно 12, индекс проницаемости от 1 до 12, причем указанный катализатор модифицирован добавлением в него небольшой доли оксида бора или магния либо самого по себе, либо, при необходимости, в сочетании с оксидом фосфора. Цеолит можно подвергнуть ионному обмену, например, с никелем, цинком, кальцием или редкоземельными металлами, для образования модифицированных металлом цеолитов.

Согласно US 3911041 метанол или диметилэфир подвергают конверсии при температуре по мень-

шей мере примерно 300°C с катализатором, включающим кристаллический алюмосиликатный цеолит, имеющий отношение диоксида кремния к оксиду алюминия по меньшей мере примерно 12, индекс проницаемости примерно от 1 до 12, и содержащий фосфор, включенный в его кристаллическую структуру, в количестве по меньшей мере примерно 0,78 мас.%, предпочтительно не выше примерно 4,5 мас.%. Предпочтительно цеолит также имеет плотность сухих кристаллов не менее примерно 1,6 г/см^3. Кристаллический алюмосиликатный цеолит сперва преобразуют в водородную форму, затем вводят фосфор путем взаимодействия с фосфорсодержащим соединением, имеющим ковалентную или ионную составляющую, способную взаимодействовать или обмениваться с ионом водорода. После этого модифицированный фосфором цеолит нагревают. Не осуществляют обработку цеолита паром перед введением фосфора. Предпочтительно перед взаимодействием цеолита с фосфорсодержащим соединением цеолит сушат предпочтительно в присутствии воздуха и при повышенной температуре.

Полученный таким образом фосфорсодержащий цеолит можно дополнительно модифицировать пропиткой цеолита цинком. Это можно осуществить путем приведения цеолита в контакт с раствором соли цинка, так что соль цинка может заполнить объем пор фосфорсодержащего цеолита. Сообщают, что пропитанные цинком фосфорсодержащие цеолиты обеспечивают более высокие степени конверсии, чем эти цеолиты, не пропитанные цинком.

Sano et al. (Applied Catalysis, 33, 1987, 209-217) обсуждают отличия Ca-H-ZSM-5, $CaCO_3$/Ca-H-ZSM-5 и CaO/Ca-H-ZSM-5. Цеолит Ca-H-ZSM-5 получали путем смешивания в растворе нитрата алюминия, коллоидного диоксида кремния и ацетата кальция, темплата и гидроксида натрия. Таким образом кальций включали в кристаллическую структуру цеолита. После кристаллизации цеолита из гидрогеля, кристаллы фильтровали, а затем промывали, сушили, обжигали при 500°C в течение 16 ч, протонировали и опять обжигали при 500°C в течение 6 ч для получения $CaCO_3$/Ca-H-ZSM-5. Для получения CaO/Ca-H-ZSM-5 содержащий $CaCO_3$ катализатор обжигали еще раз в течение дополнительных 24 ч при 600°C. Затем сравнивали стабильности катализаторов и долговременное старение Ca-H-ZSM-5, $CaCO_3$/Ca-H-ZSM-5 и CaO/Ca-H-ZSM-5 в конверсии метанола. Очень медленное ухудшение конверсии и селективности наблюдали для $CaCO_3$/Ca-H-ZSM-5 и CaO/Ca-H-ZSM-5 цеолитов. Однако Ca-H-ZSM-5 ухудшался быстро, что приписывают повышенному осаждению кокса на поверхности катализатора. Количество кокса, осажденного на цеолитах $CaCO_3$/Ca-H-ZSM-5 и CaO/Ca-H-ZSM-5 было намного меньше. С другой стороны, модифицирование кальцийсодержащего катализатора с получением катализатора, содержащего $CaCO_3$ или CaO, по-видимому не влияет на стойкость к обработке паром. Таким образом, увеличенный срок службы катализатора приписывали улучшенной стойкости к образованию отложений кокса, а не улучшенной стойкости к гидротермической обработке. Все H-ZSM-5, описанные Sano et al., не содержали фосфора.

В WO 2007/043741 описан катализатор для получения легких олефинов из углеводородного сырья, где катализатор состоит из продукта, полученного путем выпаривания воды из смеси сырья, включающей 100 мас.ч. молекулярного сита с каркасом из Si-OH-Al групп, 0,01-5,0 мас.ч. не растворимой в воде соли металла и 0,05-17,0 мас.ч. фосфатного соединения. Таким образом, фосфор и соединение соли металла добавляют одновременно. Утверждают, что соединение соли металла поэтому стабилизирует молекулы иона фосфата без ионного обмена с протонами молекулярного сита. Не растворимая в воде соль металла представляет собой соль металла с произведением растворимости (Ksp) менее 10^{-4}, т.е. pKsp более 4. Это включает оксиды, гидроксиды, карбонаты или оксалаты металлов со степенью окисления более +2, предпочтительно щелочно-земельных металлов (Mg, Ca, Sr и Ba), переходных металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) и тяжелых металлов (B, Al, Ga, In, Ti, Sn, Pb, Sb и Bi). Также не существует никаких указаний на то, что этот катализатор можно использовать в XTO способах.

В WO 2006/028333 описан пористый твердый кислотный катализатор для получения легких олефинов из углеводородного сырья. Катализатор приготавливают, выполняя поддерживающую (pillaring) реакцию смеси сырьевых материалов, включающей от 42 до 60 мас.% H-ZSM-5, имеющего молярное отношение Si/Al, составляющее от 15 до 300, от 12 до 38 мас.% слоистого соединения, от 1 до 20 мас.% Al_2O_3 в качестве поддерживающего (pillaring) агента, от 1 до 4 мас.% P_2O_5, от 10 до 15 мас.% SiO_2 и от 0,5 до 2,5 мас.% B_2O_3, исходя из оксидной формы в воде.

Fujisawa et al. (Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 1987, 791-793) описывают получение легких олефинов из метанола с использованием не содержащих фосфор цеолитов H-ZSM-5, содержащих щелочно-земельные металлы. Щелочно-земельные металлы добавляли в цеолиты в форме растворимых в воде ацетатов этих металлов.

Согласно US 4544793 получали синтетический цеолит для конверсии метанола и/или диметилэфира в низшие олефины с не содержащим фосфор кристаллическим алюмосиликатом, имеющим эмпирическую формулу $xM_2O \cdot yM'O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$, в которой M представляет собой способный к обмену катион, выбранный из группы, состоящей из щелочных металлов, водорода и их смесей, M' представляет собой щелочно-земельный металл, и x является числом от 0 до 1,5, y является числом от 0,2 до 40, z является числом от 12 до 3000 и n является числом от 0 до 40, причем в этой формуле x + y равно 1,2 или более, и алюмосиликат имеет конкретную картину рентгеновской дифракции.

Модифицированные металлом цеолиты, в частности Р-цеолиты и их использование в качестве ХТО катализаторов, известны в уровне техники. Обычно не подвергаемые деалюминированию цеолиты, полученные прямым синтезом, модифицировали фосфором путем технологий пропитки и затем промотировали редкоземельными элементами или Mg. Эта модификация имела целью дополнительную стабилизацию фосфора на цеолите посредством образования комплекса металл-алюмофосфатов. Эти вещества более стойки к гидротермической среде и защищают алюминий, расположенный в каркасе, от миграции.

С другой стороны, Ca (кальций) обычно используют в большей степени в качестве промотора для не содержащих фосфор цеолитов с высоким содержанием диоксида кремния. Этот металл обычно не используют для модифицированных фосфором молекулярных сит из-за очень высокого сродства, которое Ca проявляет по отношению к Р. Обычно кальций взаимодействует преимущественно с кислотными активными центрами поблизости от внешней поверхности цеолита из-за сильно затрудненной диффузии. Более высокое сродство Ca к Р, по сравнению с алюминием, приводит к отщеплению фосфора, первоначально связанного с алюминием. Этот эффект приводит к восстановлению не содержащих фосфор алюминиевых кислотных активных центров, которые являются намного менее гидротермически стабильными и могут способствовать нежелательным побочным реакциям. Поэтому кальций нельзя применять в случае модифицированных фосфором молекулярных сит таким же образом, как, например, Mg и La, или таким же образом, как кальций ранее использовали в не содержащих фосфор цеолитах. Это кальцийсодержащее соединение, содержащее Ca в равном или избыточном количестве по отношению к фосфору, обычно вызывает слишком сильное перемещение фосфора из микропористой структуры к внешней поверхности. Поэтому важно, чтобы атомы Ca были насыщены фосфором.

Таким образом, использование кальция в качестве промотора модифицированных фосфором молекулярных сит требует особого подхода. К тому же, этот подход можно распространить на другие щелочноземельные металлы, а также редкоземельные металлы. В этом изобретении предлагают другое решение для приготовления молекулярных сит, модифицированных щелочно-земельными или редкоземельными металлами и фосфором (М-Р-модифицированных молекулярных сит), состоящее во введении металла в форме раствора, содержащего щелочно-земельный или редкоземельный металл (М-содержащий раствор), в присутствии избыточного количества фосфора в смеси. Конечное молярное отношение М/Р в М-Р-цеолите должно быть ниже 1 и предпочтительная концентрация металлсодержащего раствора должна составлять по меньшей мере 0,05 М. Приготовленный таким образом катализатор показывает очень хорошую характеристику в способах ХТО и/или ОСР и обеспечивает превосходную гидротермическую стабильность по сравнению с не содержащим металл Р-цеолитом. Особенно предпочтительными являются модифицированные фосфором (Р-модифицированные) молекулярные сита, приготовленные на основе цеолитов с низким отношением Si/Al, подвергнутые деалюминированию путем обработки паром и выщелачиванию/модифицированию фосфором, за которым следует модифицирование щелочноземельными или редкоземельными металлами. Предварительное деалюминирование и химическое взаимодействие алюминия с фосфором и щелочно-земельным или редкоземельным металлом подавляет дальнейшее деалюминирование цеолитов, что, в свою очередь, увеличивает их стабильность и селективность в ХТО.

Таким образом, в настоящем изобретении предлагают улучшенный катализатор для способов ХТО и/или ОСР.

Таким образом целью изобретения является обеспечение катализатора для способов ХТО и/или ОСР с увеличенным выходом легких олефинов.

Другой целью изобретения является обеспечение катализатора для способов ХТО и/или ОСР с более высокой гидротермической стабильностью.

К тому же, другой целью изобретения является обеспечение катализатора для способов ХТО и/или ОСР с пониженной селективностью по отношению к парафинам.

Изобретение обеспечивает достижение по меньшей мере одной из вышеприведенных целей.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения молекулярного сита, модифицированного щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором (М-Р-модифицированного молекулярного сита), включающему следующие стадии:

а) выбор по меньшей мере одного молекулярного сита, выбираемого из Р-модифицированного молекулярного сита, которое содержит по меньшей мере 0,3 мас.% Р, молекулярного сита, которое модифицируют фосфором перед или в течение стадии (б) путем введения по меньшей мере 0,3 мас.% Р,

б) приведение указанного молекулярного сита в контакт с соединением, содержащим щелочноземельный или редкоземельный металл (М-содержащее соединение), для введения по меньшей мере 0,05 мас.% щелочно-земельного или редкоземельного металла М.

При необходимости, приведение молекулярного сита в контакт с Р-содержащим соединением и М-содержащим соединением можно выполнять одновременно.

Введение щелочно-земельного или редкоземельного металла (М) выполняют путем приведения молекулярного сита в контакт с раствором одного или более М-содержащих соединений. Указанный раствор может иметь концентрацию щелочно-земельного или редкоземельного металла большую, чем кон-

центрация, присутствующая в конечном M-P-модифицированном молекулярном сите.

Модификация молекулярных сит фосфором известна сама по себе. Эту модификацию выполняют путем обработки молекулярных сит соединениями фосфора в водных или неводных средах путем химического осаждения в паровой фазе органических P-соединений или путем пропитки. Катализатор может быть предварительно сформован со связующим. Предпочтительные P-соединения, обычно используемые для этой цели, можно выбирать из группы, состоящей из фосфорной кислоты, $NH_4H_2PO_4$ или $(NH_4)_2HPO_4$.

M-содержащее соединение можно выбирать из органических соединений, солей, гидроксидов и оксидов. Эти соединения также могут содержать фосфор. Существенно, что эти соединения присутствуют в растворимой форме до приведения их в контакт с молекулярным ситом или их растворяют при приведении в контакт с молекулярным ситом.

Конечное молярное отношение M/P в M-P-молекулярном сите предпочтительно составляет менее 1.

Молекулярное сито можно выбрать из MFI, MOR, MEL, клиноптилолита, FER, FAU, MWW, BETA, MCM-41, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-42, ZSM-57, LTL или их смеси. Более предпочтительно молекулярное сито выбирают из группы, состоящей из MFI, MOR, MEL, клиноптилолита, FER или их смеси. В случае MFI молекулярное сито предпочтительно является цеолитом ZSM-5. В других воплощениях молекулярное сито предпочтительно получают без непосредственного добавления темплата.

Предпочтительно средний размер пор молекулярного сита составляет по меньшей мере 0,5 нм.

Указанное молекулярное сито перед модифицированием M и P можно подвергать обжигу, обработке паром, ионному обмену, обработке раствором кислоты или его можно подвергать другой обработке, приводящей к деалюминированию. Деалюминирование молекулярного сита можно выполнять одновременно с модифицированием фосфором.

Таким образом, изобретение также относится к M-P-модифицированному молекулярному ситу, включающему по меньшей мере 0,3 мас.% P и по меньшей мере 0,05 мас.% M, где предпочтительно конечное молярное отношение M/P в молекулярном сите составляет менее 1.

Изобретение также относится к каталитическому композиционному материалу, включающему:

а) по меньшей мере 10 мас.% молекулярного сита, модифицированного щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором (M-P-модифицированное молекулярное сито),

б) при необходимости, фосфаты металлов,

в) при необходимости, материал матрицы,

г) при необходимости, связующее.

Указанные каталитические композиционные материалы можно модифицировать ионным обменом, обжигом или обработкой паром.

M-P-модифицированное молекулярное сито каталитического композиционного материала может быть получено согласно описанному выше способу.

Настоящее изобретение также относится к способу (ниже называемому "XTO способ") получения олефинового продукта из кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья, в котором указанное кислородсодержащее, галогенсодержащее или серосодержащее органическое сырье приводят в контакт с описанным выше каталитическим композиционным материалом (в XTO реакторе) при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья в олефиновые продукты (выходящий поток XTO реактора). Желательно иметь, по существу, 100% конверсию органического соединения в XTO реакторе. Эту степень конверсии регулируют путем оптимизации времени контакта и частоты регенерации катализатора.

Согласно конкретному воплощению выходящий поток XTO реактора, включающий легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов, направляют в секцию фракционирования для отделения указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов, причем указанную фракцию тяжелых углеводородов направляют рециклом в XTO реактор при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части указанной фракции тяжелых углеводородов в олефиновые продукты.

Что касается указанного выходящего потока XTO способа, "легкие олефины" означают этилен и пропилен, а "фракцию тяжелых углеводородов" определяют здесь как фракцию, содержащую углеводороды, имеющие молекулярную массу больше, чем пропан, что означает углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, и эту фракцию обозначают C4+.

Согласно другому воплощению изобретения указанные олефиновые продукты (выходящий поток XTO реактора) фракционируют с образованием потока, включающего, по существу, этилен, и по меньшей мере часть указанного потока направляют рециклом в XTO реактор для увеличения выработки пропилена.

Согласно другому воплощению изобретения как этилен, так и C4+ можно направить рециклом в XTO реактор.

Настоящее изобретение также относится к способу (ниже называемому как "объединенный способ XTO и OCP") получения легких олефинов из кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья, включающему

приведение указанного кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья в ХТО реакторе в контакт с описанным выше катализатором при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части сырья с образованием выходящего потока ХТО реактора, включающего легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов,

отделение указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов,

обработку указанной фракции тяжелых углеводородов в ОСР реакторе при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части указанной фракции тяжелых углеводородов в легкие олефины. Желательно иметь по существу 100% конверсию органического соединения в ХТО реакторе. Эту степень конверсии регулируют путем оптимизации времени контакта и частоты регенерации катализатора.

Каталитический композиционный материал по изобретению также можно использовать только в способе ОСР, т.е. способе каталитического крекинга богатого олефинами сырья, который является селективным по отношению к легким олефинам в выходящем потоке, причем способ включает приведение углеводородного сырья, содержащего один или более олефинов, в контакт с каталитическим композиционным материалом по изобретению с получением выходящего потока, содержащего олефины с более низкой молекулярной массой, чем в сырье.

Каталитические композиционные материалы по изобретению обеспечивают высокий выход пропилена, высокое отношение пропилен/этилен, высокую стабильность, высокую чистоту пропилена и пониженную селективность по отношению к парафинам и ароматическим соединениям в способе ХТО. Этими катализаторы также обеспечивают дополнительную эксплуатационную гибкость для направления рециклом этилена и С4+ для увеличения выработки пропилена. Средний выход пропилена можно существенно увеличить, используя каталитический композиционный материал изобретения в сочетании со способом ХТО и ОСР.

Подробное описание изобретения

Молекулярные сита, которые можно использовать в изобретении, предпочтительно являются цеолитами, например кристаллическими силикатами, более точно алюмосиликатами. Кристаллические силикаты представляют собой микропористые кристаллические неорганические полимеры на основе каркаса из тетраэдров XO_4, связанных друг с другом посредством общих ионов кислорода, где X может быть трехвалентным (например, Al, B, ...) или четырехвалентным (например, Ge, Si, ...). Кристаллическая структура кристаллического силиката определяется определенным порядком, в котором тетраэдрические элементы сетки связаны между собой. Размер отверстий пор кристаллического силиката определяется числом тетраэдрических элементов или, альтернативно, атомов кислорода, требуемых для образования пор, и природой катионов, которые присутствуют в порах. Они обладают уникальным сочетанием следующих свойств: высокой площадью поверхности, однородными порами с одним или более дискретными размерами, способностью к ионному обмену, хорошей термической стабильностью и способностью к адсорбции органических соединений. Так как поры этих кристаллических алюмосиликатов имеют размер, подобный размеру многих органических молекул, представляющих практический интерес, они регулируют вход и выход реагентов и продуктов, что приводит к особенной селективности в каталитических реакциях.

Выбранные молекулярные сита можно изготовить с помощью технологии с использованием затравочных кристаллов, однако преимущественно их изготавливают без темплата. Однако, затравочные кристаллы как таковые могут быть изготовлены с темплатом, что означает в этом случае, что молекулярное сито изготавливают без непосредственного добавления темплата. Предпочтительно используемое в изобретении молекулярное сито изготавливают без непосредственного добавления темплата.

Выбранное молекулярное сито по настоящему изобретению имеет средний размер пор по меньшей мере 0,5, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 0,5 до 5 и наиболее предпочтительно от 0,5 до 0,9 нм. Средний размер пор определяют согласно процедуре, установленной Международной ассоциацией по цеолитам (International Zeolite Association).

Выбранное молекулярное сито имеет начальное атомное отношение Si/Al по меньшей мере 4 и не больше 500. Атомное отношение Si/Al измеряют химическим анализом, например, используя рентгеновскую флуоресценцию. Это включает только те Al, которые являются частью структуры каркаса молекулярного сита.

Что касается выбранного молекулярного сита, преимущественно его выбирают из группы, состоящей из MFl, MOR, MEL, клиноптилолита, FER, FAU, MWW, BETA, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-42, ZSM-57, LTL или их смесей, согласно классификации Международной ассоциации по цеолитам (Atlas of Zeolite Structure Types, 1987, Butterworths). Предпочтительно его выбирают из группы, состоящей из MFI, MOR, MEL, клиноптилолита, FER или их смеси. Более предпочтительно MFI является ZSM-5 цеолитом.

В другом воплощении молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из MFI, MOR, MEL, клиноптилолита, FER или их смеси, предпочтительно получают без непосредственного добавления темплата.

Перед Р-модифицированием и/или модифицированием щелочно-земельным или редкоземельным металлом (М-модифицированием) молекулярное сито можно подвергнуть дополнительной обработке, включающей стадии обработки паром, выщелачивания (например, кислотного выщелачивания), промыв-

ки, сушки, обжига, пропитки и ионного обмена. Дополнительно или альтернативно, эти стадии также можно выполнять в течение или после P-модифицирования. Под стадией ионного обмена здесь понимают, что по меньшей мере часть катионов, первоначально содержащихся в кристаллической структуре, заменяют широким многообразием других катионов, согласно технологии, хорошо известной в уровне техники. Замещающими катионами могут быть водород, аммоний или катионы других металлов, включая смеси таких катионов.

Для целей этого изобретения модифицирование молекулярного сита фосфором необходимо выполнять перед или в течение M-модифицирования, если выбранное молекулярное сито уже не P-модифицировано. Предпочтительно P-модифицирование выполняют посредством стадии деалюминирования обработкой паром, за которой следует стадия выщелачивания с применением любого раствора кислоты, содержащего источник P, предпочтительно раствора фосфорной кислоты. Предпочтительно P-модифицированное молекулярное сито включает по меньшей мере 0,3 мас.% фосфора по отношению к массе молекулярного сита.

Согласно одному воплощению изобретения молекулярное сито можно модифицировать фосфором согласно способу, включающему следующие стадии в данном порядке:

обработку паром молекулярного сита при температуре от 400 до 870°C в течение от 0,01 до 200 ч,

выщелачивание водным раствором кислоты, содержащим источник P, при условиях, эффективных для удаления существенной части Al из молекулярного сита и для введения по меньшей мере 0,3 мас.% фосфора по отношению к массе молекулярного сита.

Затем можно выполнить дополнительное модифицирование согласно следующим стадиям в данном порядке:

отделение твердого вещества от жидкости,

при необходимости, стадия промывки, или, при необходимости, стадия сушки, или, при необходимости, стадия сушки, за которой следует стадия промывки,

стадия обжига.

Предпочтительно стадии отделения, возможной промывки и сушки и обжиг выполняют после введения M-содержащего соединения в молекулярное сито. Металл M может быть любым щелочноземельным или редкоземельным металлом. Предпочтительно щелочно-земельный металл представляет собой Ca. Однако также возможно использовать Mg, Sr и Ba. Возможные редкоземельные металлы включают La и Ce.

На стадии обработки паром температура предпочтительно составляет от 420 до 870°C, более предпочтительно от 480 до 760°C. Давление предпочтительно является атмосферным и парциальное давление воды может составлять от 13 до 100 кПа. Паровая атмосфера предпочтительно содержит от 5 до 100 об.% пара с инертным газом, предпочтительно азотом, составляющим от 0 до 95 об.%. Обработку паром предпочтительно выполняют в течение от 0,05 до 200 ч, более предпочтительно от 0,05 до 50 ч. Специалисту в данной области техники в общем известно, что обработка паром молекулярных сит приводит к тому, что алюминий покидает каркас молекулярного сита и остается в виде алюмоксидов внутри и вне пор молекулярного сита. Это преобразование известно как деалюминирование молекулярных сит, и этот термин используют по всему тексту.

Обработка раствором кислоты обработанного паром молекулярного сита приводит к растворению алюмоксида сверхрешетки. Это преобразование известно как выщелачивание, и этот термин используют по всему тексту.

Выщелачивание водным раствором кислоты, содержащим источник фосфора, преимущественно выполняют при условиях кипячения с обратным холодильником, имея в виду температуру кипения раствора.

Количество указанного раствора кислоты преимущественно составляет от 2 до 10 л на кг молекулярного сита. Обычное время выщелачивания составляет примерно от 0,5 до 24 ч. Преимущественно водный раствор кислоты, содержащий источник P, на стадии выщелачивания имеет pH, равное 3, преимущественно 2 или ниже. Преимущественно указанный водный раствор кислоты представляет собой раствор фосфорных кислот, смеси фосфорных кислот и органических или неорганических кислот, или смесей солей фосфорных кислот и органических или неорганических кислот. Фосфорные кислоты или соответствующие соли могут быть фосфатного ($[PO_4]^{3-}$, трехосновными), фосфитного ($[HPO_3]^{2-}$, двухосновными) или гипофосфитного ($[H_2PO_2]^{1-}$, одноосновными) типа. Из фосфатного типа также можно использовать ди- или полифосфаты ($[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$). Другие органические кислоты могут включать такие органические кислоты, как лимонная кислота, муравьиная кислота, щавелевая кислота, винная кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, малеиновая кислота, фталевая кислота, изофталевая кислота, фумаровая кислота, нитрилтрехуксусная кислота, гидроксиэтилендиаминтрехуксусная кислота, этилендиаминчетырехуксусная кислота, трихлоруксусная кислота, трифторуксусная кислота или соль такой кислоты (например, натриевая соль), или смесь двух или более таких кислот или солей. Другие неорганические кислоты могут включать такие неорганические кислоты, как азотная кислота, соляная кислота, метансерная кислота, серная кислота или соль такой кислоты (на-

пример, натриевая или аммониевая соли), или смесь двух или более таких кислот или солей.

Было обнаружено, что фосфорная кислота очень эффективна при образовании комплексов алюмоксидов сверхрешетки, и, следовательно, удалении их из твердого материала молекулярного сита. Неожиданно большее количество фосфора, чем можно было бы ожидать, исходя из обычного объема пор молекулярного сита и полагая, что поры молекулярных сит наполнены используемым раствором фосфорной кислоты, остается в твердом материале молекулярного сита. Оба фактора, т.е. деалюминирование и удерживание P стабилизируют алюминий в решетке цеолита, таким образом предотвращая дальнейшее деалюминирование. Это приводит к более высокой гидротермической стабильности, регулированию свойств молекулярного сита и регулированию кислотных свойств, таким образом повышая селективность молекулярного сита. Степень деалюминирования можно регулировать посредством условий обработки паром и выщелачивания.

Преимущественно конечное содержание P в молекулярном сите составляет по меньшей мере 0,3 мас.% и предпочтительно от 0,3 до 7 мас.%. Преимущественно по меньшей мере 10% Al экстрагируют и удаляют из молекулярного сита выщелачиванием. Остаточное содержание P регулируют посредством концентрации P в выщелачивающем растворе, условий разделения при отделении твердого вещества от жидкости и/или возможной операции промывки, в течение которой также может происходить пропитка и/или адсорбция. Стадию сушки можно предусмотреть между стадиями отделения и/или промывки.

Молекулярное сито затем либо отделяют от промывочного раствора, либо сушат без отделения от промывочного раствора. Указанное отделение преимущественно осуществляют путем фильтрования. Затем молекулярное сито обжигают, например, при 400°C в течение от 2 до 10 ч.

M-модифицирование молекулярного сита выполняли либо на уже P-модифицированном молекулярном сите, либо в течение или после процесса P-модифицирования. P-модифицирование можно выполнять, как описано выше, где сито деалюминируют обработкой паром, затем выщелачивают раствором кислоты, содержащим P. В этом случае преимущественно обработку молекулярного сита M-содержащим раствором выполняют после стадии выщелачивания или промывки, т.е. после того, как добавлено соединение фосфора и произошло P-модифицирование, и перед стадией отделения. Однако введение M в молекулярное сито также может быть предусмотрено:

в течение стадии выщелачивания,

перед стадией промывки, но после выщелачивания и сушки,

на обожженных молекулярных ситах, которые контактировали с P,

на молекулярном сите, которое не было подвергнуто выщелачиванию для введения P, но контактировало с P в течение стадии промывки.

Введение M в молекулярные сита можно выполнять либо пропиткой, либо адсорбцией из водного раствора M-содержащих соединений.

Введение M-содержащего соединения можно осуществлять при температуре от температуры окружающей среды до температуры кипения раствора.

Концентрация M-содержащего соединения в растворе составляет по меньшей мере 0,05 M, предпочтительно от 0,05 до 1,0 M. Количество щелочно-земельного или редкоземельного металла (M) в M-P-молекулярных ситах может составлять от по меньшей мере 0,05 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 7 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 4 мас.%.

Перед формованием каталитического композиционного материала молекулярное сито может быть подвергнуто дополнительной обработке, включающей стадии обработки паром, выщелачивания (например, кислотного выщелачивания), промывки, сушки, обжига, пропитки и ионного обмена. Дополнительно или альтернативно, эти стадии также можно выполнять после формования каталитического композиционного материала.

Щелочно-земельный или редкоземельный металл M предпочтительно выбирают из одного или более следующих металлов: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. Более предпочтительно M является щелочно-земельным металлом. Наиболее предпочтительно M является Ca. В частности, в случае P-модифицирования посредством обработки паром и выщелачивания M может представлять собой редкоземельный металл, такой как La и Ce.

M-содержащее соединение предпочтительно находится в форме органического соединения, соли, гидроксида или оксида. Соединение предпочтительно находится в растворенной форме, когда его приводят в контакт с молекулярным ситом. Альтернативно, раствор M-содержащего соединения можно образовать после приведения молекулярного сита в контакт с указанным соединением.

Возможные M-содержащие соединения включают соединения металла M, такие как сульфат, формиат, нитрат, ацетат, галогениды, оксигалогениды, бораты, карбонат, гидроксид, оксид металла M и их смеси. Они могут представлять собой, например, сульфат, формиат, нитрат, ацетат, галогениды, оксигалогениды, бораты, карбонат, гидроксид, оксид кальция и их смеси.

M-содержащее соединение также может включать другие металлы, выбранные из одного или более следующих металлов: Mg, Sr, Ba, Ga, Al, Ce, In, Cs, Sc, Sn, Li, Zn, Co, Mo, Mn, Ni, Fe, Cu, Cr, Ti и V. M-содержащие соединения также могут дополнительно включать фосфор.

Эти M-содержащие соединения, которые слабо растворимы в воде, можно растворять с образовани-

ем хорошо растворимого раствора путем нагревания и/или путем модифицирования pH раствора добавлением фосфорной, уксусной или азотной кислоты или соответствующих аммониевых солей указанных кислот. Концентрация M-содержащего соединения составляет по меньшей мере 0,05 M.

Щелочно-земельные или редкоземельные металлы M, в особенности Ca, обладают большим радиусом гидратационной оболочки в гидратированном состоянии. Таким образом, не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что реакция ионного обмена с кислотными активными центрами, расположенными внутри микропористых структур молекулярного сита, протекает очень медленно. В результате, выбранный металл M воздействует только на кислотные активные центры, расположенные на внешней поверхности молекулярного сита и, таким образом, повышает селективность катализатора.

В случае P-модифицированных молекулярных сит M-модифицирование приводит к образованию смешанных M-Al-фосфатов на внешней поверхности. Принимая во внимание то, что фосфор связан с щелочно-земельным или редкоземельным металлом M более сильно, чем с Al, это модифицирование приводит к стабилизации фосфора на внешней поверхности молекулярного сита, где фосфор наиболее лабилен. Однако существенно, что все атомы M, расположенные на внешней поверхности, насыщены фосфором. Это можно гарантировать в присутствии избытка фосфора и присутствием M в форме раствора, который, например, используют для смывания избыточного фосфора, предотвращая засорение входов в микропоры.

Формовку с получением каталитического композиционного материала можно осуществить после получения M-P-модифицированного молекулярного сита, т.е. другие компоненты можно при необходимости смешать с молекулярным ситом. (Однако M-P-модифицированное молекулярное сито также можно использовать как таковое в качестве катализатора).

Согласно одному воплощению приготовленное M-P-модифицированное молекулярное сито совместно формуют с получением каталитического композиционного материала, включающего по меньшей мере 10 мас.% описанного здесь M-P-молекулярного сита и по меньшей мере 0,05 мас.% M и по меньшей мере 0,3 мас.% фосфора, оба по отношению к массе молекулярного сита.

В конкретном воплощении молекулярное сито можно объединить с другими материалами, которые обеспечивают дополнительную твердость или каталитическую активность конечного каталитического продукта. Материалы, которые можно смешивать с молекулярным ситом, могут быть различными инертными или каталитически активными материалами матрицы и/или различными связующими материалами. Такие материалы включают глины, диоксид кремния и/или оксиды металлов, такие как оксид алюминия.

Согласно другому воплощению немодифицированное молекулярное сито сперва формовали со связующим и материалами матрицы и затем модифицировали фосфором и металлами.

Согласно конкретному воплощению молекулярные сита, при необходимости, деалюминировали и затем модифицировали фосфором в течение стадии формовки. Введение металла можно выполнять в течение стадии формовки или на формованном твердом веществе.

Согласно предпочтительному воплощению молекулярные сита сперва, при необходимости, деалюминировали и модифицировали фосфором, а затем формовали. Введение металла выполняют одновременно со стадией модифицирования фосфором и/или на формованном катализаторе.

Каталитический композиционный материал также может, при необходимости, включать связующее и/или материал матрицы и/или фосфат металла. Предпочтительно количество молекулярного сита, которое содержится в конечном каталитическом композиционном материале, может составлять от 10 до 90 мас.% от общей массы каталитического композиционного материала, более предпочтительно от 20 до 70 мас.%. Концентрация M в формованном катализаторе может быть выше, чем концентрация M в молекулярном сите самом по себе, так как связующее или материал матрицы также могут содержать некоторые соединения M.

Глины природного происхождения, которые можно использовать в качестве связующего, являются, например, глинами из семейства каолинов или семейства монтмориллонитов. Такие глины можно использовать в сыром виде, как их добывают, или их можно подвергнуть различной обработке перед использованием, такой как обжиг, обработка кислотой или химическое модифицирование.

В дополнение к вышеупомянутому, другие материалы, которые можно включить в каталитический композиционный материал изобретения, включают различные формы металлов, фосфатов (например, фосфатов металлов, где металл выбран из одного или более таких металлов, как Ca, Ga, Al, Ca, Ce, In, Cs, Sr, Mg, Ba, Sc, Sn, Li, Zn, Co, Mo, Mn, Ni, Fe, Cu, Cr, Ti и V), оксид алюминия или золь оксида алюминия, диоксид титана, диоксид циркония, кварц, диоксид кремния или золь диоксида кремния и их смеси. Примеры возможных фосфатов включают аморфные фосфаты металлов и фосфаты металлов, такие как фосфаты кальция, например, монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, дигидрат дикальцийфосфата, α- или β-трикальцийфосфат, октакальцийфосфат, гидроксиапатит и т.д.

Примеры возможных бинарных связующих композиций включают алюмосиликат, магнийсиликат, цирконийсиликат, торийсиликат, бериллийсиликат, титансиликат, алюмокальций и силикат кальция.

Примеры тройных связующих композиций включают, например, кальцийалюмосиликат или цирко-

нийалюмосиликат.

Эти компоненты эффективны при увеличении плотности катализатора и увеличении прочности формованного катализатора. Катализатор можно формовать в гранулы, сферы, экструдировать в другие формы или образовывать высушенные распылением частицы. Обычно размер частиц катализатора может составлять от примерно 20 до 50000 мкм. В общем, гранулы, сферы и экструдаты применяют в реакторах с неподвижным слоем, и они имеют размер частиц от примерно 0,5 мм до 5 мм. В общем, высушенные распылением частицы применяют в реакторах с псевдоожиженным слоем, и они имеют размер частиц от примерно 20 до 200 мкм.

В частности, сферы применяют в реакторах с подвижным слоем, и они имеют размер от примерно 0,5 до 5 мм. Сферы можно изготовить во вращающемся грануляторе или путем способов капельной коагуляции (oil-drop).

Размер кристаллов молекулярного сита, содержащегося в каталитическом композиционном материале, предпочтительно составляет менее примерно 10 мкм, более предпочтительно менее примерно 5 мкм и наиболее предпочтительно менее примерно 4 мкм. Количество молекулярных сит, содержащееся в конечном каталитическом композиционном материале, составляет от 10 до 90 мас.% по отношению к общей массе каталитического композиционного материала, предпочтительно от 20 до 70 мас.%.

Формованный каталитический композиционный материал можно подвергнуть дополнительной обработке, включающей дополнительные стадии обработки паром, выщелачивания, промывки, сушки, обжига, пропитки и ионного обмена.

Что касается способа ХТО, каталитический композиционный материал по изобретению особенно подходит для каталитической конверсии кислородсодержащих, галогенсодержащих или серосодержащих органических соединений в углеводороды. Соответственно, настоящее изобретение также относится к способу получения олефинового продукта из кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья, в котором указанное кислородсодержащее, галогенсодержащее или серосодержащее органическое сырье приводят в контакт с описанным выше катализатором при условиях, эффективных для конверсии кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья в олефиновые продукты (выходящий поток ХТО). Указанный выходящий поток включает легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов.

В этом способе сырье, включающее кислородсодержащее, галогенсодержащее или серосодержащее органическое соединение, приводят в контакт с описанным выше каталитическим композиционным материалом в реакционной зоне реактора при условиях, эффективных для получения легких олефинов, в частности, этилена и пропилена. Обычно кислородсодержащее, галогенсодержащее или серосодержащее органическое сырье приводят в контакт с каталитическим композиционным материалом, когда кислородсодержащие, галогенсодержащие или серосодержащие органические соединения находятся в паровой фазе. Альтернативно, способ можно осуществлять в жидкой фазе или смешанной фазе пар/жидкость. В этом способе при конверсии кислородсодержащих, галогенсодержащих или серосодержащих органических соединений олефины обычно можно получать в широком диапазоне температур. Эффективный диапазон рабочей температуры может составлять от примерно 200 до 700°С. На нижнем пределе температурного диапазона образование требуемых олефиновых продуктов может заметно замедляться. На верхнем пределе температурного диапазона в способе может не образовываться оптимальное количество продукта. Рабочая температура от по меньшей мере 300 и до 600°С является предпочтительной.

Давление также можно изменять в широком диапазоне. Предпочтительное давление составляет от примерно 5 кПа до примерно 5 МПа с наиболее предпочтительным диапазоном от примерно 50 кПа до примерно 0,5 МПа. Приведенные выше давления относятся к парциальному давлению кислородсодержащих, галогенсодержащих, серосодержащих органических соединений и/или их смесей.

Способ можно выполнять в любой системе, используя различные транспортные слои, в частности может быть использована система с неподвижным слоем или с подвижным слоем. Преимущественно используют псевдоожиженный слой. Особенно желательно осуществлять реакцию при высоких объемных скоростях. Способ можно проводить в одной реакционной зоне или в ряде реакционных зон, расположенных последовательно или параллельно. Можно использовать любую стандартную реакторную систему промышленного масштаба, например, системы с неподвижным слоем, псевдоожиженным слоем или с подвижным слоем. После определенного времени нахождения в потоке, катализатор необходимо регенерировать. Регенерацию можно выполнять в отдельном реакторе или в том же реакторе. В случае реактора с подвижным слоем или с псевдоожиженным слоем часть катализатора непрерывным образом или периодически изымают из реактора конверсии и направляют во второй реактор для регенерации. После регенерации регенерированный катализатор непрерывным образом или периодически направляют назад в реактор конверсии. В случае реактора с неподвижным слоем, реактор отключают для регенерации. Обычно это требует второго резервного реактора, который берет на себя конверсию в легкие олефины. После регенерации реактор с неподвижным слоем находится в режиме ожидания до тех пор, пока не потребуется регенерация резервного реактора, и тогда регенерированный реактор берет на себя конверсию. Регенерацию выполняют путем пропускания кислородсодержащего потока через каталитиче-

ский композиционный материал при температуре, достаточно высокой для сжигания осажденного на каталитическом композиционном материале кокса. Системы реакторов промышленного масштаба можно эксплуатировать при массовой часовой объемной скорости (МЧОС) от 0,1 до 1000 $час^{-1}$.

В сырье могут присутствовать один или более разбавителей, например, в количестве от 1 до 95 мол.% по отношению к общему числу молей всего сырья и компонентов разбавителя в реакционной зоне. Обычные разбавители включают, но не ограничиваются этими веществами, гелий, аргон, азот, моноксид углерода, диоксид углерода, водород, воду, парафины, алканы (особенно метан, этан и пропан), ароматические соединения и их смеси. Предпочтительными разбавителями являются вода и азот. Воду можно вводить либо в жидкой, либо в парообразной форме.

Согласно конкретному воплощению по существу не вводят воду (или пар) в качестве разбавителя сырья, направляемого в ХТО реактор. Однако, это означает, что сырье может содержать воду, уже содержащуюся в чистом кислородсодержащем, галогенсодержащем или серосодержащем органическом сырье или в паре, используемом для вовлечения надлежащего потока катализатора в псевдоожиженный слой реакторов с движущимся слоем ХТО реактора.

Оксигенатное сырье представляет собой любое сырье, содержащее молекулу или любое химическое соединение, имеющее по меньшей мере один атом кислорода, и которое способно, в присутствие описанного выше каталитического композиционного материала, к конверсии в олефиновые продукты. Оксигенатное сырье включает по меньшей мере одно органическое соединение, которое содержит по меньшей мере один атом кислорода, такое, как алифатические спирты, эфиры, карбонильные соединения (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, карбонаты, сложные эфиры и подобные соединения). Типичные представители оксигенатов включают, но не ограничиваются перечисленным, низшие алифатические спирты с прямой и разветвленной цепью и их ненасыщенные аналоги. Примеры подходящих оксигенатных соединений включают, но не ограничиваются перечисленным, метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, C_4-C_{20} спирты, метилэтиловый эфир, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, формальдегид, диметилкарбонат, диметилкетон, уксусную кислоту и их смеси. Типичные представители оксигенатов включают низшие алифатические спирты с прямой или разветвленной цепью и их ненасыщенные аналоги. Аналогично этим оксигенатам, можно использовать соединения, содержащие серу или галогениды. Примеры подходящих соединений включают метилмеркаптан, диметилсульфид, этилмеркаптан, диэтилсульфид, этилхлорид, метилхлорид, метилдихлорид, н-алкилгалогениды, н-алкилсульфиды, имеющие н-алкильные группы, включающие примерно от 1 до 10 атомов углерода, и их смеси. Предпочтительными оксигенатными соединениями являются метанол, диметилэфир или их смесь.

В выходящем потоке ХТО среди олефинов, имеющих 4 или более атомов углерода, более 50 мас.% составляют бутены. Более 80 мас.% и преимущественно более 85 мас.% углеводородов, имеющих 4 атома углерода или более, составляют C_4-C_8олефины.

Согласно конкретному воплощению, выходящий поток ХТО реактора, включающий легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов, направляют в секцию фракционирования для отделения указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов, причем указанную фракцию тяжелых углеводородов направляют рециклом в ХТО реактор при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части указанной фракции тяжелых углеводородов в олефиновые продукты.

Что касается указанного выходящего потока способа ХТО, под "легкими олефинами" подразумевают этилен и пропилен, и "фракцию тяжелых углеводородов" здесь определяют как фракцию, содержащую углеводороды, имеющие молекулярную массу больше, чем пропан, что означает углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, и обозначаемую как С4+.

Согласно другому воплощению изобретения указанные олефиновые продукты (выходящий поток ХТО) фракционируют с образованием потока, включающего по существу этилен, и по меньшей мере часть указанного потока направляют рециклом в ХТО реактор для увеличения выработки пропилена и, к тому же, гибкости выработки этилена относительно пропилена.

Преимущественно отношение этилена к кислородсодержащему, галогенсодержащему или серосодержащему органическому сырью составляет 1,8 или менее.

Согласно другому воплощению изобретения как этилен, так и С4+ можно направлять рециклом в ХТО реактор.

Настоящее изобретение также относится к способу (называемому здесь "объединенный способ ХТО и ОСР") производства легких олефинов из кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья, включающему

приведение указанного кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья в ХТО реакторе в контакт с описанным выше катализатором при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части сырья, с образованием выходящего потока ХТО реактора, включающего легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов,

отделение указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов,

обработку указанной фракции тяжелых углеводородов в ОСР реакторе при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части указанной фракции тяжелых углеводородов в легкие олефины.

Выходящий поток ХТО реактора, включающий легкие олефины и фракцию тяжелых углеводоро-

дов, направляют в секцию фракционирования для отделения указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов. Что касается указанного выходящего потока XTO способа, то под "легкими олефинами" подразумевают этилен и пропилен, и "фракцию тяжелых углеводородов" здесь определяют как фракцию, содержащую углеводороды, имеющие молекулярную массу больше, чем пропан, что означает углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, и обозначаемую как C4+. Желательно иметь по существу 100% конверсию органического соединения в первичном реакторе. Скорость этой конверсии регулируют путем оптимизации времени контакта и частоты регенерации катализатора.

Что касается способа OCP, указанный способ известен сам по себе. Он описан в EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135, EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 и EP 1363983, содержание которых включено в настоящее изобретение. Фракцию тяжелых углеводородов, полученную в XTO реакторе, преобразуют в OCP реакторе, также называемом здесь "реактором крекинга олефинов", для получения дополнительного количества этилена и пропилена.

Согласно конкретному воплощению, как обнаружено, катализаторы, обеспечивающие эту конверсию, включают P-модифицированный кристаллический алюмосиликат семейства MFl или семейства MEL. Эти алюмосиликаты описаны выше при описании молекулярного сита.

P-модифицированный MFI или MEL катализатор, имеющий высокое атомное отношение Si/Al, для использования в OCP реакторе по настоящему изобретению можно изготовить путем удаления алюминия из промышленно выпускаемого кристаллического силиката. Обычные промышленно выпускаемые силикаты имеют атомное отношение кремний/алюминий, равное примерно 120. Промышленно выпускаемый кристаллический силикат MFl можно модифицировать с помощью процесса обработки паром, который восстанавливает тетраэдрический алюминий в каркасе кристаллического силиката и превращает атомы алюминия в октаэдрический алюминий в форме аморфного оксида алюминия. Хотя на стадии обработки паром атомы алюминия химически удаляют из структуры каркаса кристаллического силиката с образованием частиц оксида алюминия, эти частицы вызывают частичное засорение пор или каналов в каркасе. Это замедляет способы крекинга олефинов по настоящему изобретению. Соответственно, вслед за стадией обработки паром кристаллические силикаты подвергают стадии экстрагирования, на которой аморфный оксид алюминия удаляют из пор, и объем микропор восстанавливают, по меньшей мере, частично. Физическое удаление, посредством стадии выщелачивания, аморфного оксида алюминия из пор путем образования растворимых в воде алюминиевых комплексов обеспечивает итоговый эффект деалюминирования кристаллического силиката MFl. Путем удаления таким образом алюминия из каркаса кристаллического силиката MFl и последующего удаления образующегося там оксида алюминия из пор, способе обеспечивает достижение, по существу, гомогенного деалюминирования по всей поверхности пор катализатора. Это снижает кислотность катализатора и поэтому уменьшает возникновение реакций переноса водорода в процессе крекинга. Понижение кислотности в идеале протекает, по существу, однородно по всем порам, сформированным в каркасе кристаллического силиката. Причина состоит в том, что в процессе крекинга олефинов молекулы углеводородов могут глубоко проникать в поры. Соответственно, понижение кислотности и, таким образом, уменьшение реакций переноса водорода, которые могли бы уменьшить стабильность катализатора MFI, выполняют во всей пористой структуре в каркасе. Отношение кремний/алюминий в каркасе можно увеличить посредством этого способа до величины по меньшей мере примерно 180, предпочтительно от примерно 180 до 500, более предпочтительно по меньшей мере 200, еще более предпочтительно по меньшей мере 300 и наиболее предпочтительно примерно 480. Предпочтительно стадию выщелачивания выполняют в присутствии источника фосфора, обеспечивающего P-модифицирование исходного молекулярного сита. Более предпочтительно стадию выщелачивания выполняют с раствором кислоты, таким как раствор фосфорной кислоты. P-модифицированный алюмосиликат можно таким образом использовать согласно изобретению. P-модифицированный MFl или MEL кристаллический силикатный катализатор можно смешивать со связующим, предпочтительно неорганическим связующим. Связующее выбирают так, что оно является стойким к температуре и другим условиям, применяемым в способе производства катализатора и в последующем способе каталитического крекинга олефинов. Связующее представляет собой неорганический материал, выбранный из глин, диоксида кремния, оксидов металлов, таких как ZrO_2, и/или металлов, или гелей, включающих смеси диоксида кремния и оксидов металлов. Связующее предпочтительно не содержит алюминия, хотя можно использовать алюминий в определенных химических соединениях, таких как фосфаты алюминия, так как последние весьма инертны и не являются кислотными по своей природе. Если связующее, которое используют в сочетании с P-модифицированным кристаллическим силикатом, само по себе каталитически активно, это может изменить конверсию и/или селективность катализатора. Неактивные материалы для связующего могут подходящим образом служить в качестве разбавителей для регулирования степени конверсии, так что продукты можно получать экономично и упорядоченно без применения других средств для регулирования скорости реакции. Желательно обеспечивать катализатор, обладающий хорошей прочностью на раздавливание. Причина состоит в том, что при промышленном использовании целесообразно предохранять катализатор от разрушения до порошкообразных материалов. Такие связующие на основе глины или оксида применяют обычно только с целью улучшения прочности на раздавливание катализатора. Особенно предпочтительными связующими

для каталитического композиционного материала для использования в OCP реакторе являются диоксид кремния или фосфаты алюминия.

Относительные доли мелко измельченного P-модифицированного кристаллического силикатного материала и матрицы связующего из неорганического оксида можно изменять в широких пределах. Как правило содержание связующего составляет от 5 до 95 мас.%, в большинстве случаев от 20 до 50 мас.% по отношению к массе композиционного каталитического материала. Такую смесь P-модифицированного кристаллического силиката и неорганического оксида связующего называют формованным P-модифицированным кристаллическим силикатом. При смешивании катализатора со связующим катализатор можно формовать в вытянутые гранулы, сферы, экструдировать в другие формы, или образовывать порошок, полученный распылительной сушкой.

Согласно другому конкретному воплощению, каталитический композиционный материал для способа OCP включает P-модифицированное молекулярное сито, выбранное из группы молекулярных сит с низким отношением Si/Al (преимущественно ниже 30) в H^+ - или NH_4^+ - форме, из MFl, MEL, FER, MOR, клиноптилолита, которое были получены предпочтительно без непосредственного добавления органического темплата. Согласно другому конкретному воплощению изобретения P-модифицированное молекулярное сито модифицируют фосфором согласно такому же способу, как описанный выше способ.

Таким образом, каталитические композиционные материалы по изобретению можно использовать как в способе XTO, так и в способе OCP. Каталитический композиционный материал в OCP реакторе может быть тем же самым, что и катализатор в XTO реакторе, или они могут быть различными, благодаря различию в исходном молекулярном сите, содержании P и т.д. Каталитический композиционный материал по изобретению также можно использовать только в способе OCP, т.е. в способе каталитического крекинга богатого олефинами сырья, который селективен по отношению к легким олефинам в выходящем потоке, причем способ включает приведение углеводородного сырья, содержащего один или более олефинов, в контакт с каталитическим композиционным материалом по изобретению с получением выходящего потока, содержащего олефины с более низкой молекулярной массой, чем молекулярная масса олефинов сырья.

P-модифицированный кристаллический алюмосиликатный каталитический композиционный материал имеет структурные и химические свойства и его применяют при конкретных реакционных условиях в течение способа OCP, в результате чего легко протекает каталитический крекинг C4+ олефинов. На катализаторе реакции могут протекать различными путями. Условия способа выбирают так, чтобы иметь температуру на входе примерно от 400 до 600°C, предпочтительно от 520 до 600°C, еще более предпочтительно от 540 до 580°C и парциальное давление олефина от 10 до 200 кПа (от 0,1 до 2 бар), более предпочтительно примерно равное атмосферному давлению. Каталитический крекинг олефинов можно понимать как процесс, включающий получение более коротких молекул посредством разрыва связей.

В способе каталитического крекинга в OCP реакторе условия способа выбирают так, чтобы обеспечить высокую селективность по отношению к пропилену или этилену, как требуется, стабильную во времени конверсию олефина и стабильное распределение олефинового продукта в выходящем потоке. Таким целям содействуют путем применения каталитического композиционного материала с низкой плотностью кислотных центров (т.е. с высоким атомным отношением Si/Al в каркасе) в сочетании с низким давлением, высокой температурой на входе и коротким временем контакта, все эти параметры способа взаимосвязаны и обеспечивают общий кумулятивный эффект.

Условия способа выбирают так, чтобы создать неблагоприятные условия для реакций переноса водорода, приводящих к образованию парафинов, ароматических соединений и предшественников кокса. Таким образом, в рабочих условиях способа используют высокую объемную скорость, низкое давление и высокую температуру реакции. ЧОСЖ составляет от 0,5 до 30 $час^{-1}$, предпочтительно от 1 до 30 $час^{-1}$. Парциальное давление олефина составляет от 10 кПа до 200 кПа (от 0,1 до 2 бар), предпочтительно, от 50 до 150 кПа (от 0,5 до 1,5 бар)(здесь указаны абсолютные давления). Особенно предпочтительным парциальным давлением олефина является атмосферное давление (т.е. 1 бар). Сырьевую фракцию тяжелых углеводородов предпочтительно подают при полном давлении на входе, достаточном для транспортировки сырья через реактор. Указанное сырье можно подавать неразбавленным или разбавленным инертным газом, например, азотом или паром. Предпочтительно общее абсолютное давление во втором реакторе составляет от 50 кПа до 1 МПа (от 0,5 до 10 бар). Использование низкого парциального давления олефина, например, атмосферного давления, приводит к уменьшению сферы действия реакций переноса водорода в способе крекинга, что в свою очередь уменьшает возможность образования кокса, который приводит к снижению стабильности катализатора. Крекинг олефинов предпочтительно выполняют при температуре сырья на входе от 400 до 650°C, более предпочтительно от 450 до 600°C, еще более предпочтительно от 540 до 590°C, обычно примерно от 560 до 585°C.

Для того, чтобы максимизировать количество этилена и пропилена и минимизировать получение метана, ароматических соединений и кокса, требуется свести к минимуму присутствие диолефинов в сырье. Конверсию диолефинов в моноолефиновые углеводороды можно выполнять обычным способом селективного гидрирования, таким как описан в US 4695560, который включен в этот документ путем

ссылки.

ОСР реактор может быть реактором с неподвижным слоем, реактором с движущимся слоем или реактором с псевдоожиженным слоем. Обычный реактор с псевдоожиженным слоем представляет собой один из реакторов флюид-каталитического крекинга (ФКК), используемых для каталитического крекинга в псевдоожижженном слое в нефтепереработке. Обычный реактор с движущимся слоем представляет собой реактор непрерывного каталитического реформинга. Как описано выше, способ можно выполнять непрерывно, используя пару параллельных "переключаемых" реакторов. Процесс крекинга фракции тяжелых углеводородов является эндотермическим, поэтому реактор необходимо приспособить для подвода тепла, что необходимо для поддержания надлежащей температуры реакции. Текущую или периодическую регенерацию катализатора можно обеспечивать любыми подходящими средствами, известными в уровне техники.

Было обнаружено, что различные предпочтительные катализаторы ОСР реактора проявляют высокую стабильность, в частности способны обеспечивать стабильный выход пропилена в течение нескольких дней, например до десяти дней. Это обеспечивает возможность непрерывного выполнения способа крекинга олефинов в двух параллельных "переключаемых" реакторах, при котором во время эксплуатации одного реактора другой реактор подвергают регенерации катализатора. Катализатор можно регенерировать несколько раз.

Выходящий поток ОСР реактора включает метан, легкие олефины и углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более. Преимущественно указанный выходящий поток ОСР реактора направляют в установку фракционирования и извлекают легкие олефины. Преимущественно углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, направляют рециклом на вход ОСР реактора, при необходимости, смешанные с тяжелыми углеводородами, извлеченными из выходящего потока ХТО реактора. Преимущественно до направления рециклом указанных углеводородов, имеющих 4 атома углерода или более, на вход ОСР реактора, указанные углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, направляют во вторую установку фракционирования для продувки более тяжелых фракций. В предпочтительном воплощении легкие олефины, извлеченные из выходящего потока ХТО реактора, и легкие олефины, извлеченные из установки фракционирования, следующей за ОСР реактором, обрабатывают в общей секции извлечения.

При необходимости, для регулирования отношения пропилена к этилену всего способа (ХТО + ОСР), этилен, весь или его часть, можно направлять рециклом через ОСР реактор и преимущественно преобразовывать с получением дополнительного количества пропилена. Этот этилен может поступать либо из секции фракционирования ХТО реактора, либо из секции фракционирования ОСР реактора, либо как из секции фракционирования ХТО реактора, так и из секции фракционирования ОСР реактора, либо даже из возможной общей секции извлечения.

При необходимости, для регулирования отношения пропилена к этилену всего способа (ХТО + ОСР), этилен, весь или его часть, можно направлять рециклом через ХТО реактор, где его объединяют с кислородсодержащим, галогенсодержащим или серосодержащим органическим сырьем для образования дополнительного количества пропилена. Этот этилен может поступать либо из секции фракционирования ХТО реактора, либо из секции фракционирования ОСР реактора, либо как из секции фракционирования ХТО реактора, так и из секции фракционирования ОСР реактора, либо даже из возможной общей секции извлечения.

Эти пути проведения технологических операций позволяют с тем же оборудованием и катализатором отвечать требованию рынка пропилена и этилена.

На фиг. 1 проиллюстрировано конкретное воплощение изобретения. Выходящий поток ХТО реактора проводят в установку 11 фракционирования. Верхний погон, фракцию C_1-C_3, включающую легкие олефины, направляют через трубопровод 2 в общую секцию извлечения (не показана). Нижний погон (фракцию тяжелых углеводородов) направляют через трубопровод 3 в ОСР реактор. Выходящий поток ОСР реактора направляют через трубопровод 10 в установку 8 фракционирования. Верхний погон, фракцию C_1-C_3, включающую легкие олефины, направляют через трубопровод 9 в общую секцию извлечения (не показана). Нижний погон, углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, направляют в установку 5 фракционирования. Верхний погон, углеводороды, имеющие по существу от 4 до 5 атомов углерода, направляют рециклом через трубопровод 4 на вход ОСР реактора. Нижний погон, углеводороды, имеющие по существу 6 атомов углерода или более, удаляют через трубопровод 6.

Способ получения олефиновых продуктов из оксигенатного сырья может включать дополнительную стадию получения оксигенатного сырья из углеводородов, таких, как нефть, уголь, нефтеносный песок, сланец, биомасса и природный газ. Способы получения оксигенатного сырья известны в уровне техники. Эти способы включают ферментацию в спирт или эфир, получение синтез-газа, затем конверсию синтез-газа в спирт или эфир. Синтез-газ можно получить известными способами, такими, как паровой реформинг, автотермический реформинг и частичное окисление в случае газообразного сырья, или путем реформинга или газификации с использованием кислорода и пара в случае твердого (уголь, органические отходы) или жидкого сырья. Метанол, метилсульфид и метилгалогениды можно получить путем окисления метана с помощью дикислорода, серы или галогенидов в соответствующее кислородсодержащие, галогенсодержащие или серосодержащие органические соединения.

Специалисту в данной области техники также понятно, что олефиновые продукты, полученные путем реакции конверсии оксигената в олефины с использованием молекулярного сита по настоящему изобретению, можно при необходимости полимеризовать с одним или более сомономерами для образования полиолефинов, особенно полиэтиленов и полипропиленов. Настоящее изобретение относится также к указанным полиэтиленам и полипропиленам.

Следующие неограничивающие примеры обеспечены для иллюстрации изобретения.

Примеры

Пример 1.

Образец цеолита ZSM-5 с Si/Al = 12 (CBV2314) от Zeolyst International сперва обжигали в течение 6 ч при 550°C (скорость нагревания 60°/мин). Затем его обрабатывали паром при 680°C в течение 2 ч в 100% H_2O. Обработанное паром твердое вещество обрабатывали 3,14 М раствором H_3PO_4 в течение 18 ч при условиях кипячения с обратным холодильником (4,2 л/1 кг цеолита). Затем твердое вещество отделяли фильтрованием от раствора. Полученное твердое вещество сперва сушили при 110°C в течение 16 ч и затем обжигали при 400°C в течение 3 ч (содержание P составляло 5,2 мас.%).

Пример 2.

Образец, приготовленный согласно примеру 1, подвергали условиям кипячения с обратным холодильником в горячей воде в течение 2 ч. Затем твердое вещество отделяли фильтрованием от раствора и сразу сушили при 110°C в течение 16 ч и обрабатывали паром при 600°C в течение 2 ч.

(Атомное отношение Si/Al = 15, содержание P - 2,0 мас.%). Этот образец не содержит кальция.

Образец здесь и далее обозначают как Сравнительный 1.

Пример 3.

Этот пример демонстрирует влияние добавления Ca на характеристику катализатора.

Образец, приготовленный согласно примеру 1, пропитывали водным раствором 0,5 М ацетата кальция (1 мл/1 г цеолита), что соответствует 2 г Ca на 100 г цеолита. Затем образец сушили при 110°C и кипятили в горячей воде с обратным холодильником (4,2 мл/г цеолита) в течение 2 ч. Твердое вещество отделяли фильтрованием от раствора и сразу сушили при 110°C в течение 16 ч и обрабатывали паром при 600°C в течение 2 ч (Атомное отношение Si/Al = 15, содержание P - 2,1 мас.%, содержание Ca - 0,3 мас.%, P/Ca ~ 9).

Образец здесь и далее обозначают как Образец A.

Пример 4.

Образец цеолита ZSM-5 с Si/Al = 12 (CBV2314) от Zeolyst International сперва обжигали в течение 6 ч при 600°C (скорость нагревания 60°/мин). Затем его обрабатывали паром при 550°C в течение 6 ч в 100% H_2O. Обработанное паром твердое вещество обрабатывали 3,14 М раствором H_3PO_4 в течение 18 ч при условиях кипячения с обратным холодильником (4,2 л/1 кг цеолита). Затем твердое вещество отделяли фильтрованием от раствора. Полученное твердое вещество сушили при 110°C в течение 16 ч (содержание P составляло 6,3 мас.%).

Пример 5.

Образец, приготовленный согласно примеру 4, приводили в контакт с водным раствором 0,1 М ацетата кальция (4,2 мл/г цеолита), что соответствует 1,68 г Ca на 100 г цеолита, и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Твердое вещество отделяли фильтрованием от раствора и сразу сушили при 110°C в течение 16 ч и обрабатывали паром при 600°C в течение 2 ч в 100% H_2O (Si/Al = 17, содержание P - 2,1 мас.%, содержание Ca - 0,2 мас.%, P/Ca ~ 13).

Образец здесь и далее обозначают как Образец B.

Пример 6.

Этот пример показывает влияние солей лантана вместо кальция.

Образец, приготовленный согласно примеру 4, приводили в контакт с водным раствором 0,1 М нитрата лантана (4,2 мл/г цеолита), что соответствует 5,83 г La на 100 г цеолита, и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Твердое вещество отделяли фильтрованием от раствора и сразу сушили при 110°C в течение 16 ч и обрабатывали паром при 600°C в течение 2 ч в 100% H_2O (Si/Al = 17, содержание P - 2,4 мас.%, содержание La - 3,2 мас.%, P/La ~ 3,4).

Образец здесь и далее обозначают как Образец C.

Способ ХТО

Испытания катализатора выполняли на 2 г образцов катализатора с чистой подачей метанола в реактор нисходящего потока из нержавеющей стали с неподвижным слоем. Порошки катализатора прессовали в пластины и дробили с получением частиц размером 35-45 меш. Перед каталитическими испытаниями все катализаторы нагревали в потоке N_2 (5 норм, л/ч) до температуры реакции. Анализ продуктов выполняли в оперативном режиме посредством газового хроматографа, оборудованного капиллярной колонкой. В нижеприведенной таблице представлена средняя каталитическая характеристика в течение цикла (от 2 до 6 ч времени обработки) при, по существу, полной конверсии метанола. Результаты показаны, исходя из углерода, без учета воды. Значения в табл. 1 приведены в мас.%, исходя из углерода.

Условия: МЧОС = 4 $час^{-1}$, P = 150 кПа (1,5 бар), T = 550°C.

Таблица 1

	Сравнительный 1	Образец А
ДМЭ + CH3OH как CH2	17,7	0
Метан	3,7	1,9
Парафины (нециклические)	5,9	5,4
Олефины	65,4	84,9
Ароматические соединения	7,2	7,1
Этилен	4,4	8,5
Пропилен	26,3	40,5
Этилен + пропилен	30,7	49,0

Каталитические испытания для катализаторов образца В и образца С выполняли при тех же условиях. Результаты показаны в табл. 2, исходя из углерода, без учета воды.

Таблица 2

	Образец В	Образец С
ДМЭ + CH3OH как CH2	0	0
Метан	1,4	1,4
Парафины (нециклические)	6,5	9,7
Олефины	85,6	81,9
Этилен	9,1	20,0
Пропилен	41,4	34,9
Этилен + пропилен	50,5	54,9

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения молекулярного сита, модифицированного щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором, включающий следующие стадии:

а) получение Р-модифицированного молекулярного сита, которое содержит по меньшей мере 0,3 мас.% Р, деалюминированием молекулярного сита на стадии обработки паром в паровой атмосфере, содержащей от 5 до 100 об.% пара и от 0 до 95 об.% инертного газа, за которой следует стадия выщелачивания с использованием раствора кислоты, содержащего источник Р, и

б) приведение указанного молекулярного сита, полученного на стадии (а), в контакт с раствором соединения, содержащего щелочно-земельный или редкоземельный металл, для введения по меньшей мере 0,05 мас.% щелочно-земельного или редкоземельного металла в молекулярное сито.

2. Способ по п.1, в котором Р-модифицированное молекулярное сито получают на стадии (а) в соответствии со следующими стадиями в приведенном порядке:

i) обработка паром при температуре от 400 до 870°С в течение от 0,01 до 200 ч,

ii) выщелачивание водным раствором кислоты, содержащим источник Р, при условиях, эффективных для удаления из молекулярного сита существенной части Al, который после проведения стадии i) присутствует в виде внерешеточного оксида алюминия, и для введения по меньшей мере 0,3 мас.% Р.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором молекулярное сито дополнительно модифицируют после приведения молекулярного сита в контакт с соединением, содержащим щелочно-земельный или редкоземельный металл, в соответствии со следующими стадиями в приведенном порядке:

i) отделение твердого вещества от жидкости,

ii) при необходимости, стадия промывки, или, при необходимости, стадия сушки, или, при необходимости, стадия сушки, за которой следует стадия промывки,

iii) стадия обжига.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соединение, содержащее щелочно-земельный или редкоземельный металл, представляет собой кальцийсодержащее соединение.

5. Способ по любому из пп.1-3, в котором соединение, содержащее щелочно-земельный или редкоземельный металл, представляет собой Mg-, Sr- или Ba-содержащее соединение.

6. Способ по любому из пп.1-3, в котором соединение, содержащее щелочно-земельный или редкоземельный металл, представляет собой соединение, содержащее редкоземельный металл.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соединение, содержащее щелочно-земельный или редкоземельный металл, выбирают из одного или более таких соединений, как сульфат,

формиат, нитрат, ацетат, галогениды, оксигалогениды, бораты, карбонат, гидроксид или оксид щелочноземельного или редкоземельного металла.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором концентрация указанного соединения, содержащего щелочно-земельный или редкоземельный металл, в водном растворе указанного соединения, содержащего щелочно-земельный или редкоземельный металл, составляет по меньшей мере 0,05 М.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере 0,05 мас.% фосфора удаляют из модифицированного фосфором цеолита в течение введения соединения, содержащего щелочно-земельный или редкоземельный металл.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соединение, содержащее щелочноземельный или редкоземельный металл, дополнительно содержит один или более следующих металлов: Mg, Sr, Ba, Ga, Al, Ce, In, Cs, Sc, Sn, Li, Zn, Co, Mo, Mn, Ni, Fe, Cu, Cr, Ti и V.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором для получения молекулярного сита, модифицированного щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором, применяют одно или более из следующих молекулярных сит: MFI, MOR, MEL, клиноптилолит, FER, FAU, MWW, BETA, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-42, ZSM-57 и LTL.

12. Способ по п.11, в котором для получения указанного молекулярного сита применяют одно или более из следующих молекулярных сит: MFI, MOR, MEL, клиноптилолит и FER, синтезированных без непосредственного добавления темплата.

13. Модифицированное щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором молекулярное сито, получаемое согласно способу по любому из пп.1-12.

14. Каталитический композиционный материал, включающий

от 10 до 90 мас.%, в расчете на общую массу каталитического композиционного материала, модифицированного щелочно-земельным или редкоземельным металлом и фосфором молекулярного сита по п.13, которое содержит по меньшей мере 0,05 мас.% щелочно-земельного или редкоземельного металла и 0,3 мас.% P, и

остаток, который представляет собой связующее, и/или материал матрицы, и/или фосфат металла.

15. Каталитический композиционный материал по п.14, в котором соединение, содержащее щелочно-земельный или редкоземельный металл, выбрано из одного или более таких соединений, как сульфат, нитрат, ацетат, галогениды, оксигалогениды, бораты, карбонат, гидроксид или оксид щелочноземельного или редкоземельного металла.

16. Каталитический композиционный материал по любому из пп.14, 15, в котором соединение, содержащее щелочно-земельный или редкоземельный металл, дополнительно содержит один или более следующих металлов: Mg, Sr, Ba, Ga, Al, Ce, In, Cs, Sc, Sn, Li, Zn, Co, Mo, Mn, Ni, Fe, Cu, Cr, Ti и V.

17. Каталитический композиционный материал по любому из пп.14-16, в котором молекулярное сито выбрано из одного или более таких молекулярных сит, как MFI, MOR, MEL, клиноптилолит, FER, FAU, MWW, BETA, ZSM-21, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-42, ZSM-57 и LTL.

18. Каталитический композиционный материал по п.17, в котором молекулярное сито выбрано из одного или более таких молекулярных сит, как MFI, MOR, MEL, клиноптилолит и FER, синтезированных без непосредственного добавления темплата.

19. Способ получения олефинового продукта из кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья, так называемый способ XTO, в котором указанное кислородсодержащее, галогенсодержащее или серосодержащее органическое сырье в реакторе способа XTO приводят в контакт с каталитическим композиционным материалом по любому из пп.14-18 при условиях, эффективных для конверсии кислородсодержащего, галогенсодержащего или серосодержащего органического сырья в олефиновые продукты, т.е. в выходящий поток реактора способа XTO.

20. Способ по п.19, в котором выходящий поток реактора способа XTO, включающий легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов, направляют в секцию фракционирования для отделения указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов, причем указанную фракцию тяжелых углеводородов направляют рециклом в реактор способа XTO при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части указанной фракции тяжелых углеводородов в олефиновые продукты.

21. Способ по п.19 или 20, в котором олефиновые продукты фракционируют с образованием потока, включающего, по существу, этилен, и по меньшей мере часть указанного потока направляют рециклом в реактор способа XTO для увеличения выработки пропилена.

22. Способ по п.19, в котором выходящий поток реактора способа XTO, включающий легкие олефины и фракцию тяжелых углеводородов, направляют в секцию фракционирования для отделения указанных легких олефинов от указанной фракции тяжелых углеводородов, причем указанную фракцию тяжелых углеводородов направляют в реактор крекинга олефинов при условиях, эффективных для конверсии по меньшей мере части указанной фракции тяжелых углеводородов в легкие олефины.

23. Способ по п.22, в котором катализатор в реакторе крекинга олефинов представляет собой каталитический композиционный материал по любому из пп.14-18.

24. Способ по п.22 или 23, в котором указанный выходящий поток реактора крекинга олефинов на-

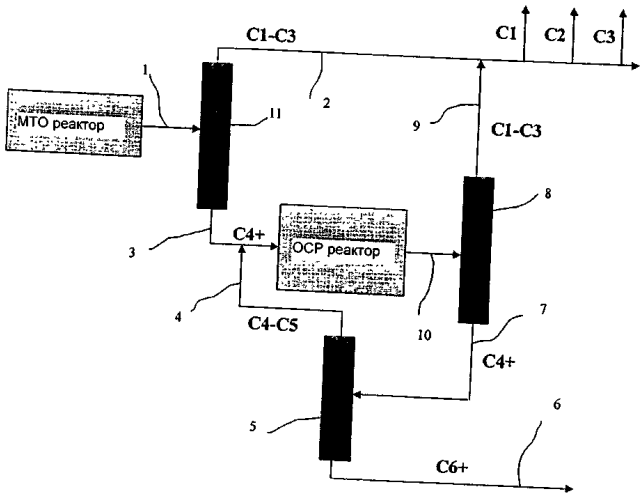
правляют в установку фракционирования и легкие олефины извлекают; причем углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, направляют рециклом на вход реактора крекинга олефинов, при необходимости смешивая с тяжелыми углеводородами, извлекаемыми из выходящего потока реактора способа ХТО.

25. Способ по п.24, в котором перед направлением рециклом указанных углеводородов, имеющих 4 атома углерода или более, на вход реактора крекинга олефинов указанные углеводороды, имеющие 4 атома углерода или более, направляют во вторую установку фракционирования для удаления более тяжелых фракций.

26. Способ по любому из пп.22-25, в котором для регулирования отношения пропилена к этилену в способе в целом весь этилен или его часть направляют рециклом через реактор крекинга олефинов; при этом указанный этилен поступает либо из секции фракционирования реактора способа ХТО, либо из секции фракционирования реактора крекинга олефинов, либо как из секции фракционирования реактора способа ХТО, так и из секции фракционирования реактора крекинга олефинов, либо из возможной общей секции извлечения.

27. Способ по любому из пп.22-26, в котором для регулирования отношения пропилена к этилену в способе в целом (способ ХТО + способ крекинга олефинов) весь этилен или его часть направляют рециклом через реактор способа ХТО; при этом указанный этилен поступает либо из секции фракционирования реактора способа ХТО, либо из секции фракционирования реактора крекинга олефинов, либо как из секции фракционирования реактора способа ХТО, так и из секции фракционирования реактора крекинга олефинов, либо из возможной общей секции извлечения.

28. Способ по любому из пп.19-27, в котором этилен дополнительно полимеризуют с одним или более сомономерами.

29. Способ по любому из пп.19-27, в котором пропилен дополнительно полимеризуют с одним или более сомономерами.

30. Способ каталитического крекинга богатого олефинами сырья, включающий приведение углеводородного сырья, содержащего один или более олефинов, в контакт с каталитическим композиционным материалом по любому из пп.14-18 с получением выходящего потока, содержащего олефины с более низкой молекулярной массой, чем в сырье.