

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036138

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.02

(21) Номер заявки
201891329

(22) Дата подачи заявки
2016.11.30

(51) Int. Cl. C07C 1/20 (2006.01)
C10G 35/00 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01)

(54) БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР, СОДЕРЖАЩИЙ РАВНОМЕРНО
РАСПРЕДЕЛЁННЫЙ ФОСФОР

(31) РА 2015 00767; РА 2015 00768; РА 2015
00766

(32) 2015.11.30

(33) DK

(43) 2018.11.30

(86) PCT/EP2016/079320

(87) WO 2017/093342 2017.06.08

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Ёнсен Финн, Ментцель Уффе Ви (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A-6156689

(57) Бифункциональный катализатор для конверсии оксигенатов, причем указанный бифункциональный катализатор содержит цеолит, алюмооксидное связующее вещество, цинк и фтор, отличающийся тем, что фосфор равномерно распределен по всему катализатору.

036138 B1

036138 B1

036138

B1

Конверсия метанола в углеводороды с цеолитными катализаторами известна уже в течение десятилетий, и на рынок было выведено несколько разновидностей этого процесса, включая MTG (метанол в бензин), MTO (метанол в олефины) и MTP (метанол в пропилен). Чтобы создать физически надежный катализатор, необходимо использовать связующее вещество. Это связующее вещество обычно представляет собой оксид, такой как оксид алюминия, оксид кремния, оксид магния и т.д.

Катализатор может быть оптимизирован для усиления различных функций, таким как выход продукта или селективность. Тем не менее, при оптимизации одной функции полученный в результате катализатор зачастую оказывается менее эффективным по другим параметрам. В качестве примера можно привести катализатор, который оптимизирован для достижения более высокого выхода продукта, но при этом демонстрирует пониженную селективность. Таким образом, особая задача по разработке нового катализатора состоит в повышении его эффективности применительно к важнейшим параметрам без неблагоприятного воздействия на другие важные свойства.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предоставляется катализатор, который обеспечивает повышение выхода ароматических соединений.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предоставляется катализатор, который обеспечивает сокращение объемов крекинга MeOH до нежелательных продуктов, таких как CO и CO₂.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предоставляется катализатор, который обеспечивает существенное возобновление активности после восстановления.

Эти и прочие преимущества достигаются при использовании бифункционального катализатора, предпочтительно для конверсии оксигенатов и дегидрогенизации углеводородов, при этом указанный катализатор содержит цеолит, алюмооксидное связующее вещество, цинк (Zn) и фосфор (P), причем фосфор присутствует во всем объеме катализатора.

Заявитель продемонстрировал, что предпочтительно иметь катализатор, в котором мас.% фосфора в центре катализатора составляет более 0,1 мас.%, например 0,1-3 мас.%, а концентрация цинка в центре катализатора составляет более 3 мас.%. То есть, было показано, что катализатор, в центре которого концентрация фосфора является достаточной для того, чтобы положительно повлиять на выход ароматических соединений, является более предпочтительным по сравнению с катализатором, в центре которого отмечается низкая или крайне низкая концентрация фосфора.

Заявитель отметил, что предпочтительным может оказаться вариант, при котором фосфор равномерно распределен по всему катализатору. Например, предпочтительным может быть вариант, при котором соотношение концентрации фосфора в центре катализатора и на кромке катализатора (мас.% фосфора в центре катализатора: мас.% фосфора на кромке катализатора) составляет 1:20, например 1:10, например 1:5, например 1:1.

В качестве кромки катализатора можно рассматривать внешнюю его часть размером около 300 мкм, тогда как центром катализатора можно считать центральную часть диаметром около 300 мкм.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения концентрация фосфора на кромке катализатора составляет 0,1-15 мас.%, например 0,3-10 мас.%, например 0,5-5 мас.%, например 0,8-3 мас.%.

Присутствие фосфора в цеолитах обеспечивает повышение устойчивости к воздействию пара, посредством чего увеличивается предельный срок службы катализатора. Кроме того, заявителем было установлено, что присутствие фосфора в системах катализаторов Zn/ZSM-5 обеспечивает существенное снижение активности крекинга метанола. Это довольно неожиданный и крайне важный эффект, поскольку крекинг метанола в оксиды углерода является весьма нежелательной стороной реакции в МТА.

В зависимости от производственного процесса фосфор в катализаторе может присутствовать в различных концентрациях как в связующем веществе, так и в цеолите настоящего катализатора. Например, в некоторых вариантах осуществления концентрация фосфора в фазе связующего вещества может быть больше, чем в фазе цеолита, что, например, может иметь место в тех случаях, когда фосфор наносят пропиткой.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения фосфор может присутствовать в виде оксида или гидроксида, например фосфорная кислота, фосфаты, такие как H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ или PO₄³⁻, или в виде оксидов фосфора, например P₂O₅. Фосфор также может присутствовать в виде фосфата алюминия и/или цинка.

Для повышения выхода ароматических соединений бифункциональный катализатор, содержащий кислотные центры цеолита, а также центры дегидрогенизации, например, предусматривается металл или оксид. Это означает, что поток, содержащий один или несколько оксигенатов, например, метанол, может быть в присутствии катализатора преобразовать в богатые ароматическими соединениями углеводороды, тогда как также происходит дегидрогенизация углеводородов, таких как нафтенy, парафины и/или изопарафины в олефины и/или ароматические соединения.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения катализатор оптимизируют для конверсии оксигенатов, таких как метанол и/или простой диметилловый эфир в ароматические соединения (далее по тексту используется аббревиатура МТА).

Предпочтительно цинк присутствует, по меньшей мере, частично в виде ZnAl₂O₄.

Катализатор может содержать различные количества цинка и фосфора. Содержание фосфора и цинка в общем объеме катализатора, выраженное в виде мас.% фосфора/мас.% цинка, может составлять, например, 1/10, 2/10, 4/10, 1/5, 2/5, 1/3, 3/3 или 5/3. Кроме того, молярное отношение P/Zn в катализаторе может находиться в диапазоне 0,01-5, 0,02-2 или 0,05-1. От количества цинка и фосфора в катализаторе зависит и активность катализатора в части селективности к ароматическим соединениям, а также активности в части крекинга метанола в оксиды углерода. В соответствии с описанием выше концентрация свободного ZnO в фазе связующего вещества в некоторых предпочтительных вариантах осуществления катализатора является крайне низкой. Катализатор с содержанием цинка, а также Al_2O_3 и фосфора является особенно желательным, поскольку совокупный эффект преобразования в шпинели и присутствия фосфора обеспечивает крайне низкую активность крекинга метанола.

Связующее вещество может представлять собой чистое алюмооксидное связующее вещество или связующее вещество на основе оксида алюминия, которое дополнительно содержит смеси оксида алюминия и гидроксида алюминия и/или, например, оксид кремния/оксид алюминия.

В качестве цеолита, например, могут быть использованы общеизвестные цеолиты, которые используются в процессах МТА и MTG. Например, предпочтительным вариантом цеолита для данного катализатора может быть H-ZSM-5, благодаря его уникальной поровой структуре, которая обеспечивает благоприятный уровень селективности, а также относительно низкую степень коксуемости. H-ZSM-5 может быть особенно предпочтительным в случае процессов МТА.

Известны примеры катализаторов Zn/ZSM-5 с низким содержанием цинка, таким как 1% цинка при МТА, и при этом имеются аргументированные утверждения о том, что более высокого содержания цинка необходимо избегать во избежание крекинга метанола до оксидов углерода. Тем не менее, заявитель продемонстрировал, что высокое содержание цинка в катализаторе может привести к повышению выхода ароматических соединений при процессах МТА по сравнению с известными катализаторами. Таким образом, в нескольких предпочтительных вариантах осуществления изобретения общее содержание цинка в катализаторе составляет 3-25 мас.%, 5-20 мас.%, 7-15 мас.% или 8-13 мас.%, такое как более 7 мас.% цинка, более 10 мас.% цинка или 12 мас.% или более цинка.

В зависимости от производственного процесса цинк и фосфор в катализаторе могут присутствовать в различных концентрациях, как в связующем веществе, так и в цеолите настоящего катализатора. Например, в некоторых вариантах осуществления концентрация цинка в фазе связующего вещества больше, чем в фазе цеолита, что, например, может иметь место в тех случаях, когда цинк наносят пропиткой.

Катализатор, в котором цинк и/или фосфор присутствует и в цеолите, и в алюмооксидном связующем веществе, допускает промышленное производство с использованием "простого" способа, такого как пропитка. Например, бифункциональный катализатор, описание которого приводится в настоящем документе, может быть получен посредством пропитки цинком и/или фосфором "основного катализатора", содержащего алюмооксидное связующее вещество и цеолит, такой как ZSM-5. Предпочтительный основной катализатор содержит 30-50% связующего вещества и 50-70% цеолита.

Пропитка может осуществляться посредством взаимодействия цеолита или цеолита и алюмооксидного связующего вещества с содержащим цинк и/или фосфор раствором. Этот раствор предпочтительно может быть водным, но предпочтительными могут быть и другие растворители, кроме воды. В качестве примера предпочтительного раствора для пропитки можно привести нитрат цинка в водном растворе фосфорной кислоты. Цинк и/или фосфор также могут применяться посредством взаимодействия цеолита или цеолита и алюмооксидного связующего вещества с одним или несколькими твердыми соединениями цинка и/или фосфора, например, посредством смешивания и/или измельчения или других видов обработки, которые обеспечивают тщательное перемешивание компонентов.

В качестве источника цинка может выступать содержащее цинк органическое и/или неорганическое соединение. Предпочтительные соединения включают нитрат цинка, ацетат цинка, а также оксид, гидроксид, карбонат цинка или их смеси. Примеры предпочтительных источников фосфора включают фосфорную кислоту, оксиды и гидроксиды фосфора, а также триаммонийфосфат, диаммонийгидрофосфат, аммонийдигидрофосфат или их смеси. Также в качестве предпочтительных могут рассматриваться смешанные соединения цинка и фосфора, такие как ортофосфаты и пирофосфаты цинка.

Цинк и фосфор могут вводиться в катализатор одновременно очень простым способом посредством пропитки основного катализатора раствором, содержащим цинк и фосфор, с последующим обжигом. Катализатор также может быть получен путем пропитки фосфором катализатора, содержащего цинк, или пропитки цинком катализатора, содержащего фосфор.

Для получения функционального катализатора после добавления содержащих цинк или фосфор соединений (путем пропитки жидкостью или перемешивания/измельчения твердых веществ) обычно выполняют обжиг или аналогичную обработку.

Однако при этом, когда катализатор на основе оксида алюминия/цеолита пропитывают цинком и фосфором для получения желаемого количества цинка и фосфора в цеолите, значительные количества цинка и фосфора также могут осаждаться в фазе связующего вещества, например, в виде оксида/гидроксида фосфора (фосфатов), ZnO и/или $ZnAl_2O_4$. В зависимости от обработки пропитанного катализатора в связующем веществе могут достигаться различные соотношения $ZnO/ZnAl_2O_4$. Кроме того,

фосфор может быть привязан к цинку, а также к оксиду алюминия в фазе связующего вещества и в фазе цеолита.

Заявитель продемонстрировал, что в желательном варианте осуществления катализатора цинк в алюмооксидном связующем веществе присутствует, главным образом, в виде ZnAl_2O_4 . При определении относительного количества оксида цинка, ZnO , в фазе связующего вещества в качестве молярного процента цинка в ZnO относительно общего количества цинка, содержащегося в фазе связующего вещества, может быть желательным использовать катализатор, в котором количество ZnO в фазе связующего вещества меньше 50%, или предпочтительно меньше 10%, например менее 5% или менее 2%, предпочтительно менее 1%, например 0,5% или менее 0,1% ZnO .

То есть, может быть предпочтительным, чтобы цинк в связующем веществе полностью был преобразован в шпинель в соответствии с уравнением реакции $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$, означающим, что весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 .

Цинк также может присутствовать в виде фосфата цинка в фазе связующего вещества и/или цеолита. В преобразованном в шпинели катализаторе с высоким соотношением $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, при реакции фосфорными соединениями небольшие количества ZnO могут устраняться с образованием фосфатов цинка. Фосфат цинка может быть аморфным и в связи с этим его невозможно будет обнаружить при помощи дифракционного рентгеновского анализа.

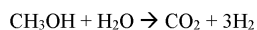
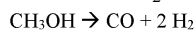
Предпочтительно значительная часть цинка в алюмооксидном связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 . При определении относительного количества ZnAl_2O_4 в фазе связующего вещества в качестве молярного процента цинка в ZnO , присутствующего в ZnAl_2O_4 , относительно общего количества цинка, содержащегося в фазе связующего вещества, в некоторых вариантах осуществления 50-100% цинка в связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 , например более 60, более 70 или более 80%. В соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами осуществления изобретения 85-100% цинка в связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 , например более 90 или более 95%.

Как продемонстрировано заявителем, крекинга MeOH можно избежать при высокой степени преобразования в шпинели, причем может быть предпочтительным, особенно в случае высокого содержания цинка в катализаторе, чтобы более 97% цинка в связующем веществе присутствовало в виде ZnAl_2O_4 , например более 98, более 99, более 99,5 или более 99,8% цинка в связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 . Оптимальными и практически приемлемыми уровнями содержания цинка в связующем веществе в виде ZnAl_2O_4 могут быть 95-100%, например 97-99,9% цинка в связующем веществе в виде ZnAl_2O_4 .

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения катализатор полностью преобразован в шпинели, что означает, что весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 .

ZnO в связующем веществе активен при крекинге метанола, что при МТА является нежелательной реакцией. В зависимости от средств изготовления и последующей обработки катализатора, большее или меньшее количество цинка может присутствовать в алюмооксидном связующем веществе в виде ZnAl_2O_4 . Обработка паром и обжиг пропитанного цинком катализатора, которые повсеместно применяют при производстве металл-цеолитных систем, могут привести к частичному преобразованию цинка в шпинели ($\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnAl}_2\text{O}_4$). Однако при этом было показано, что при высоком содержании цинка даже относительно высокая степень преобразования в шпинели может привести к значительным объемам крекинга MeOH , но при этом крайне желательный катализатор получают при высокой степени преобразования цинка в шпинели или при полном его преобразовании в шпинели в алюмооксидном связующем веществе, то есть когда весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде ZnAl_2O_4 .

Когда весь или практически весь цинк присутствует в виде ZnAl_2O_4 , а также когда в нем практически отсутствует ZnO , как описано в настоящем документе, бифункциональный катализатор демонстрирует низкую селективность к CO_x , даже если имеет место высокое содержание, например, выше 9 мас.% цинка. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения свежий (в начале прогона) катализатор обладает селективностью к CO_x (которая определяется при 420°C, 20 бар, 10 мол.% метанола и объемной скорости 1,6) ниже 8%, предпочтительно ниже 7%, например, 6% или ниже, или 5% или ниже, или даже 2% или ниже. Селективность к CO_x определяется, как молярный процент метанола в загружаемом сырье, которое преобразуют в CO и CO_2 в соответствии с суммарными реакциями



Таким образом, согласно некоторым вариантам осуществления изобретения настоящая заявка обеспечивает предпочтительный бифункциональный катализатор, содержащий алюмооксидное связующее вещество, Н-ZSM-5 и 8-15 мас.% цинка в общем объеме катализатора и в котором цинк в связующем веществе полностью или практически полностью преобразован в шпинели. Указанный катализатор обеспечивает высокий выход ароматических соединений в рамках реакции МТА, но при этом крекинг мета-

нола снижается до уровня ниже 7%.

В качестве примера бифункционального катализатора может быть приведен катализатор, который предпочтительно может содержать 30-65 мас.% H-ZSM-5, 1-40 мас.% ZnAl_2O_4 , 0-40 мас.% Al_2O_3 , 0-10 мас.% ZnO .

В некоторых вариантах осуществления катализатор может также отличаться содержанием 0,1-12 мас.%, например 1-7 мас.% цинка в фазе цеолита.

В качестве альтернативы в различных вариантах осуществления изобретения катализатор может содержать 50-60 мас.% H-ZSM-5, 10-35 мас.%, 0-30% AlPO_4 , 2-25 мас.% Al_2O_3 , 0-7 мас.% ZnO . Во избежание присутствия свободного ZnO в фазе связующего вещества желательным может оказаться наличие, по меньшей мере, небольшого излишка Al_2O_3 , который не преобразован в шпинели в результате реакции с ZnO . Использование более высоких количеств Al_2O_3 при подготовке "основного катализатора" приведет к процессу приготовления катализатора.

В связи с постепенным коксованием катализатора во время выполнения работ через определенные промежутки времени катализатор необходимо восстанавливать в потоке, содержащем O_2 .

Частично преобразованный в шпинели катализатор с содержанием ZnAl_2O_4 от умеренного до высокого можно получить, например, посредством нагрева пропитанного цинком основного катализатора при 300-500°C в воздухе.

Частично преобразованный в шпинели катализатор с очень высоким содержанием ZnAl_2O_4 , полностью или практически полностью преобразованный в шпинели катализатор можно получить посредством нагрева пропитанного цинком основного катализатора при температуре 300-550°C в потоке или в атмосфере, содержащей по меньшей мере 10, 30 50 или 80% об.% пара.

Частично преобразованный в шпинели катализатор с очень высоким молярным соотношением $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{ZnO}$, полностью или практически полностью преобразованный в шпинели катализатор можно получить посредством нагрева частично преобразованного в шпинели катализатора при температуре 300-550°C в потоке или в атмосфере, содержащей по меньшей мере 10, 30 50 или 80% об.% пара.

По меньшей мере, частично преобразованный в шпинели катализатор, предпочтительно частично преобразованный в шпинели катализатор с очень высоким соотношением $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{ZnO}$, полностью преобразованный в шпинели катализатор или практически полностью преобразованный в шпинели катализатор согласно описанию в настоящем изобретении, может быть получен различными способами, включая получение желаемого преобразованного в шпинели катализатора во время производства или посредством производства катализатора, степень преобразования которого в шпинели ниже, чем желательный процент перехода в шпинели, после чего выполняют обработку паром указанного катализатора на последующем этапе, например, на этапе обработки паром на месте для получения катализатора желаемой степени преобразования в шпинели.

Таким образом, в соответствии с настоящей заявкой предусмотрен бифункциональный катализатор на основе цеолита и связующего вещества с оксидом алюминия, причем указанный катализатор в различных предпочтительных вариантах осуществления изобретения имеет относительно высокое содержание цинка (такое как 7-15%, например 10 или 12 мас.%) и фосфора (например, в количестве, при котором $\text{Zn/P} > 1$), а также цинк и алюмооксидное связующее вещество в этом катализаторе были преобразованы в шпинели до такой степени, что селективность к COx у него ниже, чем желаемое значение (например, ниже 5 или даже ниже 2%). Цинк и фосфор могут присутствовать в катализаторе в виде ряда различных компонентов в фазе связующего вещества или цеолита в зависимости от количества цинка и фосфора, а также от обработки катализатора.

Для производства бифункционального катализатора могут быть использованы различные способы: три компонента (фосфор, цинк и цеолит) могут представлять собой единое целое, например, при производстве может осуществляться нанесение цинкового и/или фосфорного компонента путем пропитки или ионного обмена на сам цеолит или на экструдат, в котором цеолит встроен в алюмооксидное связующее вещество. Цинковый и/или фосфорный компонент также может добавляться в виде твердого вещества, такого как оксид, гидроксид или карбонат вместе с цеолитом, связующим веществом и/или смазывающими веществами до момента формообразования, например, в ходе перемешивания, экструзии или гранулирования.

Обработку после пропитки (обжиг или аналогичную тепловую обработку) предпочтительно выполняют во влажной атмосфере, например, посредством нагрева пропитанного цинком и фосфором основного катализатора при температуре 300-550°C в потоке или в атмосфере, содержащей по меньшей мере 10 об.%, 30 об.% 50 об.% или 80 об.% пара.

Могут также использоваться физические смеси нескольких цеолитов или металлических компонентов, смесь может загружаться в реактор для образования однородной смеси или для формирования перемежающихся слоев, или они могут быть в различной степени разделены.

Таким образом, предоставляется способ получения бифункционального катализатора, содержащего алюмооксидное связующее вещество, цеолит, фосфор и цинк, включающий следующие этапы:

пропитку катализатора на основе оксида алюминия/цеолита жидким раствором с содержанием

фосфора и/или цинка,

по меньшей мере, частичное преобразование в шпинели пропитанного цинком катализатора на основе оксида алюминия/цеолита посредством нагрева пропитанного катализатора на основе оксида алюминия/цеолита до 300-650°C в течение 0,25-7 ч.

Способ получения бифункционального катализатора, содержащего алюмооксидное связующее вещество, цеолит, фосфор и цинк, включает следующие этапы:

нанесение соединения или раствора соединения цинка и/или фосфора на цеолит или оксид алюминия/цеолита посредством смешивания,

формообразование указанной смеси посредством экструзии или гранулирования,

по меньшей мере, частичное преобразование в шпинели пропитанного цинком катализатора на основе оксида алюминия/цеолита посредством нагрева пропитанного катализатора на основе оксида алюминия/цеолита до 300-650°C в течение 0,25-7 ч.

В соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами осуществления изобретения нанесение цинка и/или фосфора и/или пропитку ими выполняют по меньшей мере в два этапа. Например, фосфор может быть нанесен на первом этапе нанесения/пропитки, после чего наносят цинк или наоборот.

Предпочтительно данный бифункциональный катализатор может применяться в процессе конверсии метанола, включающем этап конверсии, при котором поток сырья, содержащий оксигенаты, такие как метанол и/или простой диметиловый эфир, преобразуют в поток углеводов, насыщенный ароматическими соединениями, этап сепарации, при котором поток углеводов, насыщенный ароматическими соединениями, разделяют на, по меньшей мере, поток продуктов, насыщенных ароматическими соединениями, поток, содержащий воду, и поток рециркуляции.

В соответствии с настоящей заявкой также предоставляется процесс конверсии потока сырья, содержащего метанол и/или простой диметиловый эфир, в поток углеводов, насыщенный ароматическими соединениями, в присутствии бифункционального катализатора, содержащего цинк и фосфор, причем поток углеводов, насыщенный ароматическими соединениями, разделяют на, по меньшей мере, насыщенный ароматическими соединениями поток продуктов, поток технологического конденсата и поток отходящего газа и при этом по меньшей мере часть указанного потока отходящего газа рециркулируется. В этом процесс предпочтительно H_2 , по меньшей мере, частично удаляют из потока рециркуляции отходящего газа. Этот процесс может быть представлен, например, процессом МТА или МТГ.

Если в рамках процесса предусмотрено использование частично преобразованного в шпинели бифункционального катализатора, то этот процесс предпочтительно может включать первоначальный этап, в рамках которого частично преобразованный в шпинели катализатор далее на месте намеренно преобразуется в шпинели до еще более глубокой степени посредством прохождения через слой катализатора потока пара на более высокой температуре. Например, бифункциональный катализатор, который частично преобразован в шпинели, может локально обрабатываться паром в ходе одного или нескольких этапов. Посредством этого катализатор будет полностью или практически полностью преобразован в шпинели, что далее в настоящем документе используется для конверсии сырьевого потока с содержанием метанола и/или простого диметилового эфира в поток углеводов, насыщенный ароматическими соединениями.

В предпочтительных вариантах осуществления процесса в качестве бифункционального катализатора используется бифункциональный катализатор в соответствии с описанием в настоящем документе.

Пример 1. Получение катализатора

Основной катализатор, содержащий 65 мас.% H-ZSM-5 и 35% Al_2O_3 получили посредством смешивания, после которого выполняли экструзию с использованием известных процедур. При обжиге образцы основного катализатора пропитывали водным раствором с содержанием нитрата цинка при различных концентрациях цинка. Получившиеся экстракты с заполненными порами подогрели до 470°C в воздухе и в течение 1 ч выдерживали при такой температуре с получением катализаторов с различными количествами цинка.

Пример 2. Активность и восстановление катализатора

Полученные с использованием описанной в примере 1 процедуры катализаторы подвергли конверсии метанола при 420°C в изотермического реакторе с неподвижным слоем. В качестве инертного дополнительного сырья использовали N_2 . В результате на входе в реактор получили концентрацию метанола 7 мол.%. Суммарное давление было на уровне 20 бар, а объемная скорость метанола составила 2 ч^{-1} .

Катализаторы Zn/H-ZSM-5 испытывают обратимую и необратимую дезактивацию. Обратимая дезактивация происходит в результате отложения на катализаторе углеродного материала (кокса). В примере, который показан в табл. 1, дезактивированный (закоксованный) катализатор восстанавливается посредством удаления отложившегося углеродного материала посредством сгорания в потоке 2% O_2 (в N_2) при 500°C.

В результате необратимой дезактивации после восстановления катализатор полностью не возобновил свою активность. Результаты в табл. 1 демонстрируют, что катализатор с содержанием цинка 10% способен значительно лучше возобновлять свою первоначальную активность после восстановления по

сравнению с катализатором, содержащим 5% цинка.

Таблица 1. Активность катализатора после восстановления. Мас.% ароматических соединений в углеводородном продукте определяют как массу ароматических соединений по отношению к общей массе углеводородов в выходящем потоке.

Содержание цинка (мас.%)	Ароматические соединения в общем объеме углеводородного продукта (мас.%)	Процент селективности к ароматическим соединениям, возобновленной после восстановления
5	52	90
10	51	95

Пример 3. Стабильность при обработке паром

Для моделирования активности катализатора после длительной работы в промышленных условиях катализаторы были подвергнуты конверсии метанола после обработки паром в тяжелых условиях. Конверсию метанола выполняли при условиях, аналогичных тем, что приводились в примере 2. Результаты в табл. 2 демонстрируют, что катализатор с содержанием цинка 10% возобновляет свою первоначальную активность значительно лучше по сравнению с катализатором, содержащим 5% цинка, после тяжелой обработки паром.

Таблица 2. Потеря активности катализатора при тяжелой обработке паром (100% пара в течение 48 ч при 500°C и давлении 1 бар). Мас.% ароматических соединений в углеводородном продукте определяют как массу ароматических соединений по отношению к общей массе углеводородов в выходящем потоке.

Содержание цинка (мас.%)	Ароматические соединения (мас.%) в углеводородном продукте, свежий катализатор	Ароматические соединения в углеводородном продукте (мас.%), обработанный паром катализатор
5	52	28
10	51	36

Пример 4. Крекинг метанола при разных содержаниях цинка

Крекинг (расщепление) метанола/диметилового эфира может происходить в результате действия разных механизмов. Например, кислотные центры в катализаторе могут катализировать реакцию крекинга диметилового эфира в CH_4 , CO и H_2 , тогда как некоторые единицы цинка катализируют реакцию крекинга метанола в CO и H_2 . CO_2 может образовываться в качестве первичного продукта крекинга или косвенно посредством реакции конверсии водяного газа.

При конверсии метанола с применением содержащего цинк катализатора часть метанола преобразовывается в CO_x благодаря крекингу, что приводит к снижению выхода углеводородных продуктов. Конверсию метанола выполняли при 420°C, 20 бар, 10 мол.% метанола (баланс N_2) и объемной скорости 1,6.

Результаты в табл. 3 получены с использованием катализатора, который приготовили в соответствии с примером 1. Результаты демонстрируют, что активность крекинга в значительной степени зависит от количества цинка, то есть при увеличении содержания цинка увеличивается и активность крекинга.

Таблица 3. Селективность к CO_x при разных содержаниях цинка

Содержание цинка (мас.%)	Селективность (%) к CO_x
0	<0.1
3	2
5	4
10	9

Пример 5. Селективность к CO_x после обжига и обработки паром

Основной катализатор, содержащий 65% ZSM-5 и 35% Al_2O_3 , пропитали водным раствором нитрата цинка. Получившиеся экструдаты с заполненными порами обожгли соответственно в воздухе и паре. Кроме того, обожженный в воздухе катализатор после обжига обработали паром. Конверсию метанола с использованием этих катализаторов выполняли при условиях, аналогичных тем, что приводились в примере 4.

Результаты в табл. 4 демонстрируют, что присутствие пара во время обжига пропитанного катализатора или подогрева катализатора в присутствии пара после обжига приводит к снижению селективности к CO_x . Данные наблюдения можно объяснить тем фактом, что присутствие пара приводит к формированию в фазе связующего вещества ZnAl_2O_4 , а не свободного ZnO .

Таблица 4. Селективность к CO_x для катализатора, содержащего 10% цинка, обожженного в присутствии различных количеств пара

Условия	Селективность к CO_x (%)
Обожженный в воздухе	9
Обожженный в паре (500°C, 2ч)	2
Обожженный в воздухе, обработанный паром после обжига (500°C, 5ч)	4
Обожженный в воздухе, обработанный паром после обжига (500°C, 48ч)	<0.1

Пример 6. Получение катализатора с содержанием фосфора

Основной катализатор, содержащий 65 мас.% H-ZSM-5 и 35% Al_2O_3 , получили посредством смешивания, после которого выполняли экструзию с использованием известных процедур. При обжиге образцы основного катализатора пропитывали водным раствором нитрата цинка и фосфорной кислотой. Получившиеся экструдаты с заполненными порами подогрели до 470°C и в течение 1 ч выдерживали при такой температуре с получением катализаторов соответственно с 10 мас.% цинка и 0, 1 и 3 мас.% фосфора.

Пример 7. Стабильность при обработке паром

Для моделирования активности катализатора после длительной работы в промышленных условиях катализаторы по примеру 6 были подвергнуты конверсии метанола после обработки паром в тяжелых условиях. Конверсию метанола выполняли при 420°C, 20 бар, 10 мол.% метанола (баланс N_2) и объемной скорости 1,6. Результаты в табл. 5 демонстрируют, что катализатор с содержанием фосфора сохраняет свою первоначальную активность значительно лучше по сравнению с катализатором без содержания фосфора, что приводит к повышению выхода ароматических соединений.

Таблица 5. Потеря активности катализатора при тяжелой обработке паром (100% пара в течение 48 часов при 500°C и давлении 1 бар). Мас.% ароматических соединений в углеводородном продукте определяют как массу ароматических соединений по отношению к общей массе углеводородов в выходящем потоке. Все катализаторы содержат 10 мас.% цинка.

Содержание фосфора (мас.%)	Атомное отношение фосфор/цинк в катализаторе	Ароматические соединения (мас.%) в углеводородном продукте, свежий катализатор	Ароматические соединения в углеводородном продукте (мас.%), обработанный паром катализатор
0	0	51	36
0.8	0.2	51	41
2.3	0.5	55	42

Пример 8. Крекинг метанола при разных содержаниях фосфора

Результаты в табл.6 получены с использованием катализатора, который приготовили в соответствии с Примером 6 при 10 мас.% цинка и различных количествах фосфора. Конверсию метанола выполняли при условиях, аналогичных тем, что приводились в примере 7. Результаты указывают на то, что при наличии в катализаторе фосфора активность крекинга подавляется. Примечательно то, что катализатор с низким содержанием фосфора (0,8 мас.%), который в связи этим характеризуется низким соотношением P/Zn (0,2), демонстрировал аналогичную активность по крекингу метанола, как и катализатор без фосфора. С другой стороны, катализатор с большим содержанием фосфора (2,3 мас.%), который в связи с этим характеризуется высоким соотношением P/Zn (0,5), демонстрирует значительно более низкую активность по крекингу метанола, то есть образование CO и CO_2 , что указывает на необходимость наличия определенного минимального количества фосфора для подавления крекинга метанола. Желаемое количество фосфора может зависеть от концентрации цинка.

Таблица 6. Селективность к CO_x для свежего катализатора, содержащего 10% цинка и различные количества фосфора

Содержание фосфора (мас.%)	Атомное отношение фосфор/цинк в катализаторе	Селективность к CO_x (%)
0	0	9
0.8	0.2	9
2.3	0.5	2.5

Пример 9. Сравнение активности катализатора при равномерном и неравномерном распределении фосфора

Пропитка; неравномерное распределение фосфора

Основной катализатор, содержащий 65 мас.% H-ZSM-5 и 35% Al_2O_3 , получили посредством смешивания, после которого выполняли экструзию с использованием известных процедур. При обжиге образцы основного катализатора пропитывали водным раствором нитрата цинка и фосфорной кислотой. Получившиеся экструдаты с заполненными порами подогрели до 470°C в течение 1 ч, после чего получили окончательный вариант катализатора. Графики концентраций цинка и фосфора, которые измеряли с использованием сканирующего электронного микроскопа с дисперсионным рентгеновским спектральным анализом по всему объему экструдата, показаны для данного катализатора на фиг. 1. Отмечается четко выраженный график неравномерного распределения концентраций фосфора по всему объему экструдата. Это означает, что концентрация (мас.%) фосфора на кромке экструдатов значительно выше, чем в его центре. Фактически, почти весь фосфор достиг центра экструдата.

Добавление фосфора перед экструзией; равномерное распределение фосфора

Основной катализатор с содержанием H-ZSM-5 и Al_2O_3 в соотношении 65/35, при этом перед подготовкой к экструзии добавили фосфорную кислоту. При обжиге образцы основного катализатора пропитывали водным раствором нитрата цинка. Получившиеся экструдаты с заполненными порами подогрели до 470°C в течение 1 ч, после чего получили окончательный вариант катализатора. Графики концентраций цинка и фосфора по всему объему экструдата показаны для данного катализатора на фиг. 2. В этом случае отмечается равномерное распределение фосфора по всему экструдату. Отмечаются колебания в концентрации, но при этом снижение концентрации фосфора к центру экструдата не носит систематический характер. Заявитель также продемонстрировал, что равномерного распределения фосфора также можно достичь посредством пропитки, например, дигидрофосфатом аммония.

Каталитическая активность

Перед изменением каталитической активности образцы катализатора подвергли ускоренному старению, обработав их 100% паром при температуре 500°C и общем давлении 1 бар в течение 48 ч. Конверсию метанола выполняли при 420°C , 20 бар, 10 мол.% метанола (баланс N_2) и объемной скорости 1,6. Как показано на фиг. 3, катализатор с равномерным распределением фосфора демонстрирует гораздо более высокий мас.% ароматических соединений в углеводородном продукте при обработке паром. Это объясняется тем, что фосфор присутствует во всем объеме экструдата, посредством чего эффективность катализатора существенно повышается.

Фиг. 1: Графики концентраций цинка фосфора и алюминия по всему экструдату, измеренные с использованием сканирующего электронного микроскопа с дисперсионным рентгеновским спектральным анализом. Образец подготавливают посредством одновременной пропитки водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и H_3PO_4 .

Фиг. 2: Графики концентраций цинка и фосфора по всему экструдату, измеренные с использованием сканирующего электронного микроскопа с дисперсионным рентгеновским спектральным анализом. Носитель подготавливают посредством добавления H_3PO_4 перед выполнением экструзии (вместе с ZSM-5, оксидом алюминия и др.). Носитель пропитывают водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Фиг. 3: Мас.% ароматических соединений для обработанных паром катализаторов (500°C , 48ч). Все катализаторы пропитывают 10 мас.% цинком.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Бифункциональный катализатор, содержащий кислотные центры цеолита, а также центры дегидрогенизации и включающий цеолит, алюмооксидное связующее вещество, цинк и фосфор, отличающийся тем, что фосфор присутствует во всем объеме катализатора, при концентрации фосфора в центре катализатора от 0,1 до 3 мас.%, при концентрации цинка в центре катализатора более 3 мас.%, причем общее содержание цинка в катализаторе составляет от более 3 до 25 мас.% и алюмооксидное связующее вещество представляет собой чистое алюмооксидное связующее вещество или связующее вещество на основе оксида алюминия, которое дополнительно содержит смеси оксида алюминия и гидроксида алюминия и/или оксид кремния/оксид алюминия.

2. Бифункциональный катализатор по п.1, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор для конверсии оксигенов, являющихся метанолом и/или диметилловым эфиром, с получением потока углеводов, богатого ароматическими соединениями.

3. Бифункциональный катализатор по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация фосфора на кромке катализатора находится в диапазоне от 0,1 до 10 мас.%.

4. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что соотношение концентрации фосфора в центре катализатора и концентрации фосфора на кромке катализатора (мас.% фосфора в центре катализатора:мас.% фосфора на кромке катализатора) составляет 1:20, предпочтительно 1:10, предпочтительно 1:5, предпочтительно 1:1.

5. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что цинк присутствует,

по меньшей мере, частично в виде ZnAl_2O_4 .

6. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что катализатор представляет собой экструдированный или гранулированный катализатор.

7. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что цеолит представляет собой ZSM-5 или ZSM-11.

8. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-7, содержащий 30-80 мас.% цеолита, 1-40 мас.% ZnAl_2O_4 , до 40% AlPO_4 , до 40 мас.% Al_2O_3 , 0-10 мас.% ZnO .

9. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что цинк присутствует как в цеолите, так и в алюмооксидном связующем веществе.

10. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что молярное соотношение P/Zn составляет 0,02-5, предпочтительно 0,05-4, предпочтительно 0,1-2.

11. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что молярное соотношение P/Zn является, по меньшей мере, в основном одинаковым на кромке катализатора и в центре катализатора.

12. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что алюмооксидное связующее вещество дополнительно содержит оксид кремния.

13. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что катализатор в соответствии с рентгеновской дифракцией не содержит в связующем веществе свободный ZnO .

14. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что в связующем веществе цинк присутствует, главным образом, в виде ZnAl_2O_4 .

15. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что молярное количество цинка, присутствующего в фазе связующего вещества в виде ZnAl_2O_4 , составляет по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60, 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90%, из расчета на общее количество цинка, присутствующего в фазе связующего вещества.

16. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-15, отличающийся тем, что молярное количество цинка, присутствующего в фазе связующего вещества в виде ZnAl_2O_4 , составляет по меньшей мере 96%, по меньшей мере 98%, по меньшей мере 99%, по меньшей мере 99,3%, по меньшей мере 99,5%, по меньшей мере 99,8 или 100%, из расчета на общее количество цинка в фазе связующего вещества.

17. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что молярное количество цинка, присутствующего в фазе связующего вещества в виде ZnO , соответствует максимум 10% ZnO , предпочтительно менее 5% ZnO или менее 2% ZnO , предпочтительно менее 1% ZnO , предпочтительно 0,5% ZnO или менее 0,1% ZnO , из расчета на общее количество цинка, присутствующего в фазе связующего вещества.

18. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-17, отличающийся тем, что цинк присутствует в цеолите в виде ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})^+$ и/или Zn^{++} в позициях ионного обмена.

19. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-18, отличающийся тем, что общее содержание цинка в катализаторе составляет 8-15 мас.% или 9-13 мас.%.

20. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-19, отличающийся тем, что цинк в связующем веществе указанного катализатора частично или полностью преобразован в шпинель.

21. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-20, отличающийся тем, что содержание цинка является одинаковым в частично преобразованной в шпинель и полностью преобразованной в шпинель форме.

22. Бифункциональный катализатор по любому из пп.1-21, отличающийся тем, что полностью преобразованную в шпинель форму получают посредством нагрева частично преобразованной в шпинель формы при температуре 300-550°C во влажной атмосфере.

23. Способ получения бифункционального катализатора по любому из пп.1-22, причем указанный способ включает следующие этапы:

пропитку катализатора на основе оксида алюминия/цеолита водным раствором с содержанием фосфора и/или цинка, по меньшей мере, частичное преобразование в шпинель пропитанного цинком катализатора на основе оксида алюминия/цеолита посредством нагрева пропитанного катализатора на основе оксида алюминия/цеолита до 300-650°C в течение 0,25-7 ч.

24. Способ получения бифункционального катализатора по любому из пп.1-22, причем указанный способ включает следующие этапы:

нанесение соединения фосфора и/или цинка или раствора соединения фосфора и/или цинка на цеолит или оксид алюминия/цеолит посредством смешивания, формообразование указанной смеси посредством экструзии или гранулирования;

по меньшей мере, частичное преобразование цинка в шпинель в пропитанном катализаторе на основе оксида алюминия/цеолита посредством нагрева пропитанного катализатора на основе оксида алюминия/цеолита до 300-650°C в течение 0,25-7 ч.

25. Способ по п.23 или 24, отличающийся тем, что соединения фосфора и/или цинка наносят по

меньшей мере в два отдельных этапа путем перемешивания и/или пропитки.

26. Способ по любому из пп.23-25, отличающийся тем, что фосфор наносят первым.

27. Способ по любому из пп.23-26, отличающийся тем, что цеолит представляет собой ZSM, а предпочтительно H-ZSM-5.

28. Способ по п.23, отличающийся тем, что водный раствор цинка представляет собой раствор нитрата цинка или раствор ацетата цинка и/или тем, что фосфор наносят с использованием дигидрофосфата аммония.

29. Способ по любому из пп.23-28, отличающийся тем, что в результате пропитки цинком, обжига и/или преобразования в шпинель общее содержание цинка составляет от более 3 до 25 мас.%, 8-15 мас.% или 9-13 мас.%.

30. Способ по любому из пп.23-29, отличающийся тем, что концентрация цинка в фазе связующего вещества больше, чем в фазе цеолита.

31. Способ по любому из пп.23-30, отличающийся тем, что катализатор дополнительно или полностью преобразуют в шпинель посредством нагрева частично преобразованной в шпинель формы при температуре 300-550°C во влажной атмосфере.

32. Применение бифункционального катализатора по любому из пп.1-22, применяемого в процессе конверсии метанола, включающем

этап конверсии, при котором поток сырья, содержащий оксигенаты, представляющие собой метанол и/или простой диметиловый эфир, преобразуют в поток углеводородов, богатый ароматическими соединениями, в присутствии указанного бифункционального катализатора.

этап сепарации, при котором поток углеводородов, богатый ароматическими соединениями, разделяют на, по меньшей мере, поток продуктов, богатый ароматическими соединениями, поток, содержащий воду, и поток рециркуляции.

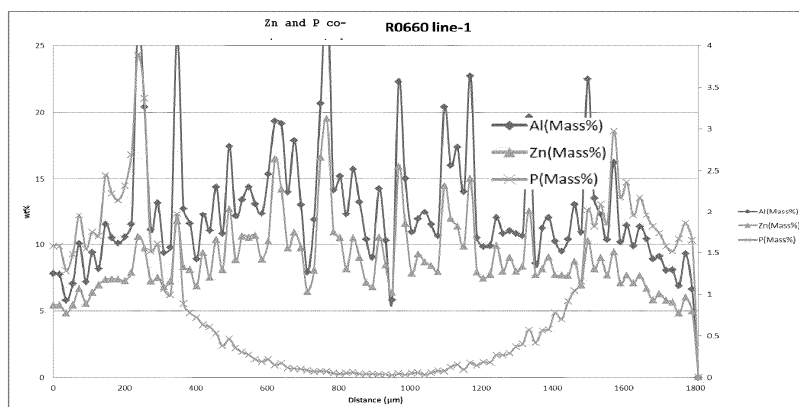
33. Катализатор по любому из пп.1-22, отличающийся тем, что селективность катализатора к ароматическим соединениям составляет 30-80%, что определяется при 420°C, 20 бар, 10 мол.% метанола и объемной скорости 1,6.

34. Катализатор по любому из пп.1-22 и 33, отличающийся тем, что селективность катализатора к CO_x , причем x равен 1 или 2, составляет 0-10%, что определяется при 420°C, 20 бар, 10 мол.% метанола и среднечасовой скорости подачи сырья 1,6.

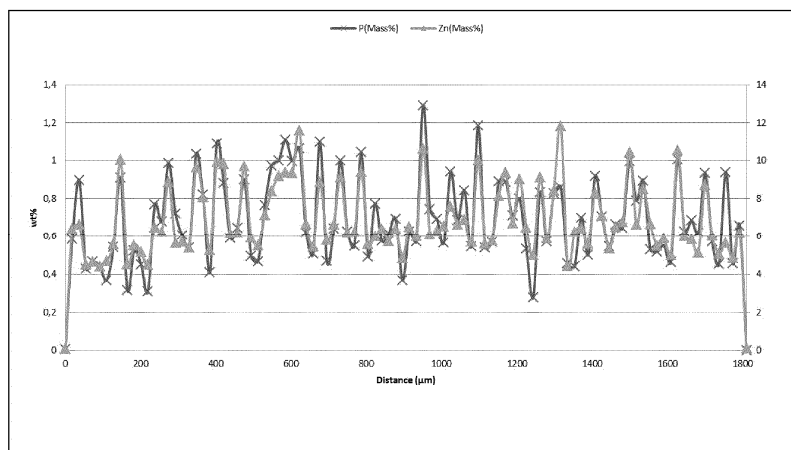
35. Способ конверсии потока сырья, содержащего метанол и/или простой диметиловый эфир, в поток углеводородов, богатый ароматическими соединениями, в присутствии бифункционального катализатора по любому из пп.1-22, 33, 34, или катализатора, полученного по любому из пп.23-31, отличающийся тем, что поток углеводородов, богатый ароматическими соединениями, разделяют на, по меньшей мере, богатый ароматическими соединениями поток продуктов, поток технологического конденсата и поток отходящего газа, при этом по меньшей мере часть указанного потока отходящего газа рециркулируют в реактор конверсии.

36. Способ по п.35, отличающийся тем, что H_2 , по меньшей мере, частично удаляют из потока рециркуляции отходящего газа.

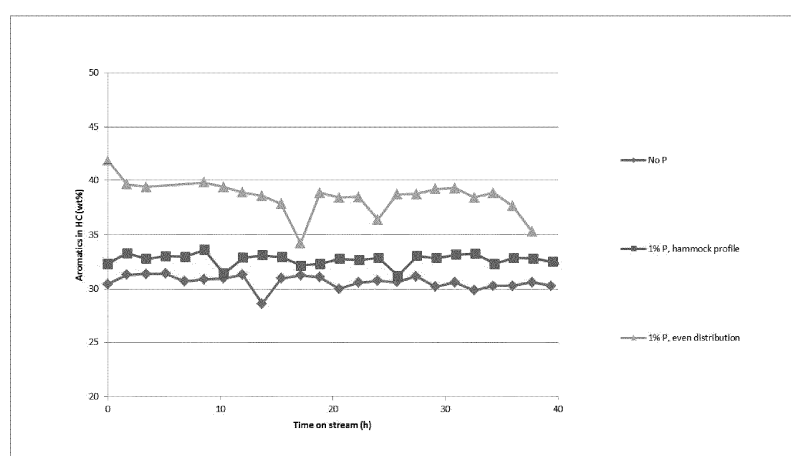
37. Способ по п.35 или 36, дополнительно включающий первоначальный этап *in situ* дополнительного или полного преобразования в шпинель указанного, по меньшей мере, частично преобразованного в шпинель бифункционального катализатора, предпочтительно посредством обработки паром при температуре 300-550°C во влажной атмосфере, содержащей предпочтительно 1-100% пара.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

