

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090118** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.05.22

(51) Int. Cl. *C07D 301/08* (2006.01)
C07B 33/00 (2006.01)
C07B 41/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.06.07

(54) **СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ НИЗШЕГО АЛКЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В
ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ АММИАК**

(31) PA 2017 00375

(72) Изобретатель:

(32) 2017.06.23

Беато Пабло, Янссенс Тон Ф.В. (DK)

(33) DK

(74) Представитель:

(86) PCT/EP2018/064958

Беляева Е.Н. (BY)

(87) WO 2018/234045 2018.12.27

(71) Заявитель:

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) В ходе способа окисления низшего алкена, такого как этилен, над катализатором, содержащим Si и один или более цеолитных материалов или материалов цеотипа, окисление осуществляют в присутствии аммиака в исходном газе при температуре технологического процесса менее 350°C. Окисление может осуществляться в ходе непрерывного процесса.

A1

202090118

202090118

A1

Способ окисления низшего алкена при низких температурах в аммиаксодержащих газовых смесях

Настоящее изобретение относится к способу окисления низшего алкена, такого как этилен или пропилен, в аммиаксодержащих газовых смесях и к катализаторам для применения в указанном способе. Настоящее изобретение основано на заключении, что кислород может активироваться подвижными комплексами Cu-аммиак, образованными в полостях цеолита. Термин "низший алкен" относится к алкenu, содержащему 1 - 5 атомов углерода в молекуле.

Частичное окисление этилена (C_2H_4) до этиленоксида (C_2H_4O) в промышленном производстве катализируется с использованием серебра, и представляет собой важный промышленный способ с высоким производственным потенциалом. Из-за высокого глобального производственного потенциала этого способа, даже незначительные улучшения в отношении селективности обеспечат большие экономические выгоды. Способы и катализаторы окисления этилена в этиленоксид описаны, например, в WO 95/05896 A1, WO 2004/078737 A1, WO 2012/141942 A1 и EP 2 980 082 A1.

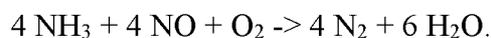
Весь способ включает три реакции: (1) селективное окисление этилена до этиленоксида ($C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons C_2H_4O$), (2) неселективное окисление этилена до CO_2 и H_2O ($C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$) и (3) переокисление этиленоксида до CO_2 и H_2O ($C_2H_4O + 2.5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$).

Промышленный катализатор состоит из частиц серебра на подложке из низкоповерхностного оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$), с добавлением щелочных соединений в качестве промоторов. В ходе этого способа в исходный поток добавляют хлор в количествах на уровне ч./млн. в качестве промотора в форме хлорированных углеводородов для повышения селективности по этиленоксиду. На сегодняшний день, селективность по этиленоксиду промышленного катализатора находится в диапазоне 80 - 90%.

Одной из проблем используемого в настоящее время способа является высокая теплота реакции, которая ограничивает конверсию этилена до уровня менее 10%, чтобы избежать локального перегрева и, следовательно, спекания частиц Ag, что в конечном итоге приводит к снижению активности.

Недавно было обнаружено, что Cu-цеолиты способны окислять метан непосредственно до метанола при около 200°C (M.H. Groothaert et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1394 (2005); P.J. Smeets et al., *Catal. Today* **110**, 303 (2005), E.M.C. Alayon et al., *ACS Catal.* **4**, 16 (2014); Le, H. et al., *ACS Catal.* **7**, 1403–1412 (2017); Markovits, M. A. C. et al., *Top. Catal.* **59**, 1554–1563 (2016)), что является крайне мягкими условиями для активации метана. Тем не менее, процедура конверсии в метанол требует активации Cu-цеолита, что включает воздействие кислорода на Cu-цеолит при температурах более 400 °C для активации кислорода. Современная интерпретация такого частичного окисления метана с получением метанола состоит в том, что реакция окисления требует образования димерных соединений Cu-O, таких как Cu-O-Cu, Cu-O-O-Cu или Cu-O₂-Cu, где происходит фактическое окисление метана.

Cu-цеолиты также являются известными катализаторами селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком (NH₃-SCR), что является основой современной технологии снижения выбросов NO_x дизельными двигателями и электростанциями. Реакция NH₃-SCR проходит в соответствии со следующим уравнением:



Согласно этому уравнению, для реакции NH₃-SCR также требуется активация кислорода. На Cu-цеолитах реакция NH₃-SCR проходит уже при около 200 - 250°C (Gao, F. et al. *J. Catal.* **319**, 1–14 (2014); Janssens, T.V.W. et al., *ACS Catal.* **5**, 2832–2845 (2015); Paolucci, C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 6028–6048 (2016)). Как следует из уравнения реакции, эта реакция также требует активации кислорода на Cu-цеолитах, что подразумевает, что в NH₃-SCR активация кислорода происходит при около 200 - 250°C.

Для NH₃-SCR было обнаружено, что взаимодействие между NH₃ и Cu играет особую роль. Cu образует стабильные комплексы с аммиаком, например, комплексы Cu(NH₃)₄²⁺ и Cu(NH₃)₂⁺. Комплекс Cu(NH₃)₂⁺ в цеолите является слабосвязанным (Janssens, T.V.W. et al., *ACS Catal.* **5**, 2832–2845 (2015); Paolucci, C. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 6028–6048 (2016)), что предполагает, что этот комплекс является мобильным в реакционных условиях для NH₃-SCR.

В патентных заявках этого же заявителя WO 2015/154829 A1, WO 2015/154828 A1 и WO 2015/154827 A1 описаны способы получения материалов Cu-цеолита и Cu-цеотипа путем смешивания определенного цеолитного материала или материала цеотипа в H^+ - или NH_4^+ -форме с порошком CuO или Cu_2O , после чего смесь подвергают воздействию NH_3 или смеси NH_3 с оксидами азота при температурах менее $300^\circ C$. Материалы, полученные таким образом, проявляют активность в отношении NH_3 -SCR, сопоставимую или более высокую, чем активность материалов, полученных с помощью обычных процедур ионного обмена, что означает, что между оксидами Cu и цеолитами при температурах ниже $300^\circ C$ в присутствии аммиака может происходить полупроводниковый ионный обмен. Предполагалось, что способность осуществления ионного обмена при низких температурах обусловлена подвижностью комплекса $Cu(NH_3)_2^+$ (Shwan, S. et al., *ACS Catal.* **5**, 16–19 (2015)). Роль подвижности для активации кислорода при NH_3 -SCR в Cu-цеолитах еще не определена.

В вышеуказанном документе WO 2015/154829 A1 описано, что эффективность процесса полупроводникового ионного обмена снижается при температурах более $350^\circ C$. Исходя из идеи, что процесс полупроводникового ионного обмена обусловлен подвижностью комплекса $Cu(NH_3)_2^+$, можно заключить, что комплекс $Cu(NH_3)_2^+$ термически нестабилен при температурах более $350^\circ C$. Это приводит к потере подвижности Cu-комплекса.

В документе US 2009/0050535 описан способ получения оксида олефинов путем реакции сырья, содержащего олефин и кислород. Способ, который осуществляют непрерывно, включает контактирование исходных компонентов с абсорбентом, содержащим медь и катализатор эпоксидирования, включающий носитель, который может быть основан на цеолитах. В сырье может присутствовать модификатор реакции, такой как аммиак. Тем не менее, указанный патент США относится к традиционному способу, такому как способ получения этиленоксида, и, несмотря на то, что в реакторе в качестве поглотителя присутствует медь, этот способ сильно отличается от настоящего способа.

В частности, настоящее изобретение основано на том наблюдении, что для окисления этилена при около $200^\circ C$ требуется активация кислорода на Cu-цеолите или Cu-цеотипе, что, предположительно, включает более одного Cu-центра, и что

присутствие аммиака повышает мобильность Cu-центров в Cu-цеолите или Cu-цеотипе.

Путем замены серебра (15 - 25% Ag на оксиде алюминия в промышленном катализаторе согласно известному уровню техники) на Cu (3 - 5% в цеолите), стоимость катализатора может быть намного уменьшена.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу окисления низшего алкена над катализатором, содержащим Cu и цеолитный материал или материал цеотипа, при температуре технологического процесса менее 350°C, при этом окисление осуществляют в присутствии аммиака в исходном газе. Присутствие аммиака имеет большую важность для окисления алкена на материалах Cu-цеолита или Cu-цеотипа, несмотря на то, что он не участвует напрямую в окислении алкена и не обязательно является частью продукта реакции. Также необходимо заметить, что способ по изобретению подразумевает активацию кислорода при температурах менее 350°C и не требует активации кислорода при температурах более 400°C, как описано в работе Le, H. et al., *ACS Catal.* **7**, 1403–1412 (2017) и Markovits, M.A.C. et al., *Top. Catal.* **59**, 1554–1563 (2016).

Низший алкен представляет собой C1-C5 алкен (алкен с 1 - 5 атомами C). Предпочтительный низший алкен представляет собой этилен. Еще один предпочтительный низший алкен представляет собой пропилен.

Предпочтительный продукт реакции представляет собой этиленоксид. Еще один предпочтительный продукт реакции представляет собой пропиленоксид.

Другими предпочтительными продуктами реакции являются этиленгликоль и ацетальдегид.

Первый вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая кислород, аммиак и низший алкен, контактирует с материалом Cu-цеолита при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкена в потоке продукта меньше, чем концентрация в потоке на подаче.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая кислород, аммиак и низший алкен, контактирует с материалом Cu-цеотипа при температуре менее 350°C, в результате

чего концентрация алкена в потоке продукта меньше, чем концентрация в потоке на подаче.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая воду, аммиак и низший алкен, контактирует с материалом Cu-цеолита при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкена в потоке продукта меньше, чем концентрация в потоке на подаче.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая воду, аммиак и низший алкен, контактирует с материалом Cu-цеотипа при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкена в потоке продукта меньше, чем концентрация в потоке на подаче.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к катализатору, содержащему смесь цеолита или цеотипа в H⁺- или NH₄⁺-форме и оксида Cu.

Предпочтительно цеолитная структура катализатора на основе Cu-цеолита представляет собой одну или несколько структур, выбранных из группы, состоящей из AEI, AFX, CHA, KFI, ERI, GME, LTA, IMF, ITH, MEL, MFI, SZR, TUN, *BEA, BEC, FAU, FER, MOR и LEV. Особенно предпочтительно катализатор на основе Cu-цеолита выбирают из группы, состоящей из Cu-CHA, Cu-MOR, Cu-MFI, Cu-BEA, Cu-ZSM-5 и Cu-FER.

В соответствии с настоящим изобретением смесь технологического исходного газа содержит кислород, аммиак и низший алкен. В смеси исходного газа также могут присутствовать другие газообразные соединения, такие как азот, вода, инертные газы и другие углеводороды.

Преимуществом настоящего изобретения является то, что способ может осуществляться непрерывно без необходимости реактивации материала Cu-цеолита или Cu-цеотипа.

Еще одним преимуществом настоящего изобретения является то, что способ может осуществляться в изотермическом режиме при температуре технологического процесса в диапазоне 150 - 350 °C. Предпочтительный вариант осуществления изобретения относится к способу, в котором окисление происходит при температуре 250 °C или менее.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к катализатору для способа, содержащему смесь цеолитного материала или материала цеотипа, не содержащего металлы, и оксида Cu.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая кислород, аммиак и низший алкен, контактирует с катализатором, содержащим Cu и один или более цеолитных материалов или материалов цеотипа при температуре менее 350°C, при этом концентрация NH₃ находится в диапазоне 1 - 5000 ч./млн. по объему.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая кислород, аммиак и низший алкен, контактирует с катализатором, содержащим Cu и один или более цеолитных материалов или материалов цеотипа при температуре менее 350°C, при этом концентрация кислорода составляет 10 об.% или менее.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая воду, аммиак и низший алкен, контактирует с катализатором, содержащим Cu и один или более цеолитных материалов или материалов цеотипа, при температуре менее 350°C, при этом концентрация воды составляет 10 об.% или менее.

Формула изобретения

1. Способ окисления низшего алкена над катализатором, содержащим Cu и один или более цеолитных материалов или материалов цеотипа, **отличающийся тем**, что окисление осуществляют в присутствии аммиака в исходном газе при температуре технологического процесса менее 350°C.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что цеолитный материал или материал цеотипа смешивают с оксидом Cu.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что материал цеотипа представляет собой силикоалюмофосфатный материал.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что окисление осуществляют в ходе непрерывного процесса.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что низший алкен представляет собой этилен.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что продукт реакции представляет собой этиленоксид.

7. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что продукт реакции представляет собой этиленгликоль.

8. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что продукт реакции представляет собой ацетальдегид.

9. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что низший алкен представляет собой пропилен.

10. Способ по любому из пп. 1 - 4 и 9, **отличающийся тем**, что продукт реакции представляет собой пропиленоксид.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что содержание аммиака в исходном газе находится в диапазоне 1 - 5000 ч./млн. по объему.

12. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что содержание кислорода в исходном газе составляет 10 об.% или менее.

13. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что содержание воды в исходном газе составляет 10 об.% или менее.

14. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что температура технологического процесса составляет 250°C или менее.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что один или более цеолитных материалов или материалов цеотипа в катализаторе имеют структуры, выбранные из группы, состоящей из AEI, AFX, CHA, KFI, ERI, GME, LTA, IMF, ITH, MEL, MFI, SZR, TUN, *BEA, BEC, FAU, FER, MOR и LEV.

16. Способ по п. 15, **отличающийся тем**, что катализатор на основе Cu-цеолита выбирают из группы, состоящей из Cu-CHA, Cu-MOR, Cu-MFI, Cu-BEA, Cu-ZSM-5 и Cu-FER.

17. Способ по п. 15, **отличающийся тем**, что катализатор на основе Cu представляет собой Cu-CHA.