

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202090121 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.05.22

(51) Int. Cl. C07C 29/50 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.06.07

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

(31) РА 2017 00374

(32) 2017.06.23

(33) DK

(86) PCT/EP2018/064954

(87) WO 2018/234044 2018.12.27

(71) Заявитель:

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:

Беато Пабло, Янссенс Тон Ф.В. (DK)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) В ходе способа окисления низшего алкана, такого как метан, 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

202090121

202090121

A1

Способ окисления низшего алкана при низких температурах в аммиаксодержащих газовых смесях

Настоящее изобретение относится к способу окисления низшего алкана, такого как метан, 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 алкан" относится к алкану, содержащему 1 - 5 атомов углерода в молекуле.

Метан является основным компонентом природного газа и важным источником химических веществ. Современная технология производства водорода и CO основана на использовании парового риформинга метана: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$. Это эндотермическая реакция, которую осуществляют при температурах в диапазоне 600 -> 1000°C с высокими затратами энергии. Поэтому желательно найти альтернативные способы использования метана в качестве сырья для производства ценных химических веществ. Проблема состоит в том, что активация метана кислородом представляет трудности и зачастую требует большого потребления энергии.

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, or Cu-O₂-Cu, где происходит фактическое окисление метана.

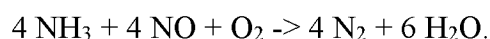
Способ прямой селективной конверсии метана в метанол при температуре менее 300°C с использованием кислород-активируемого цеолита на основе Cu описан в документе WO 2011/046621 А. При том, что температура конверсии метана в метанол является довольно низкой, вначале требуется предварительная обработка Cu-цеолита, что приводит к циклическому процессу. Активацию осуществляют путем нагревания катализатора до около 350 - 750°C в окислительной газовой среде. Для фактической конверсии требуется заменить газовую среду и охладить ее до необходимой температуры конверсии.

В документе EP 3 090 997 A1 описан способ изотермической конверсии метана в метанол при температурах менее 280°C с использованием активированного материала. Этот способ обеспечивает хороший выход метанола, однако, он представляет собой прерываемый циклический процесс и требует реактивации материала после каждого цикла. Кроме того, высокие выходы обеспечиваются лишь при высоком давлении метана.

В документе CN 101985016 А описан способ получения катализатора и его применение для низкотемпературного окисления метана в метанол. В автоклаве различные количества воздуха и метана вступают в реакцию партиями (прерываемый процесс) при температурах в диапазоне 60 - 150°C и при давлениях в диапазоне 0,5 - 2,0 МПа.

Недавно в работе Sushkevich et al., *Science* **356**, 523-527 (2017) был описан прерываемый процесс, где вместо кислорода окислителем является вода. Одним из преимуществ этого анаэробного процесса является более высокая селективность по отношению к метанолу и образование H₂ в качестве ценного побочного продукта.

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 NH_3 -SCR активация кислорода происходит при около 200 - 250°C.

Для NH_3 -SCR было обнаружено, что взаимодействие между NH_3 и Cu играет особую роль. Cu образует стабильные комплексы с аммиаком, например, комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. Комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 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 условиях реакции для NH_3 -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°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°C в присутствии аммиака может происходить полупроводниковый ионный обмен. Предполагалось, что способность осуществления ионного обмена при низких температурах обусловлена подвижностью комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (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°C. Исходя из идеи, что процесс полупроводникового ионного обмена обусловлен подвижностью комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, можно заключить, что комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ термически нестабилен при температурах более 350°C. Это приводит к потере подвижности Cu-комплекса.

Настоящее изобретение основано на том наблюдении, что для окисления метана при около 200°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.

Настоящее изобретение относится к способу окисления низшего алкана 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 метана на материалах Cu-цеолита или Cu-цеотипа, несмотря на то, что он не участвует напрямую в окислении метана 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 алкан представляет собой C1-C5 алкан (алкан с 1 - 5 C атомами). Предпочтительный низший алкан представляет собой метан.

Предпочтительный продукт реакции представляет собой метанол.

Первый вариант осуществления изобретения относится к способу, в ходе которого газовая смесь, содержащая кислород, аммиак и низший алкан, контактирует с материалом Cu-цеолита при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкана 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 алкан, контактирует с материалом Cu-цеотипа при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкана 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 алкан, контактирует с материалом Cu-цеолита при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкана 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 алкан, контактирует с материалом Cu-цеотипа при температуре менее 350°C, в результате чего концентрация алкана 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 NH_4^+ -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 алкан. 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 алкан, контактирует с катализатором, содержащим Cu и один или более цеолитных

материалов или материалов цеотипа, при температуре менее 350°C, при этом концентрация NH_3 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 алкан, 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 алкан, 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 алкана 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, **отличающийся тем**, что окисление осуществляют в ходе непрерывного процесса.
4. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что низший алкан представляет собой метан.
5. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что продукт реакции представляет собой метанол.
6. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что материал цеотипа представляет собой силикоалюмофосфатный материал.
7. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что содержание аммиака в исходном газе находится в диапазоне 1 - 5000 ч./млн. по объему.
8. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что содержание кислорода в исходном газе составляет 10 об.% или менее.
9. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что содержание воды в исходном газе составляет 10 об.% или менее.
10. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что температура технологического процесса составляет 250°C или менее.
11. 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.

12. Способ по п. 11, **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.

13. Способ по п. 11, **отличающийся тем**, что катализатор на основе Cu представляет собой Cu-CHA.