



(51) МПК

B01J 29/44 (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)*B01J 23/60* (2006.01)*B01J 23/62* (2006.01)*C07C 15/02* (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015144092/04, 14.10.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.10.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.10.2015

(45) Опубликовано: 27.11.2016 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2523801 C1, 27.07.2014. RU 2418780
C2, 20.05.2011. RU 2188225 C1, 27.08.2002. US
5574199 A, 12.11.1996. US 4704494 A, 03.11.1987.
US 5456822 A, 10.10.1995. WO 2005065393 A2,
21.07.2005. US 4766265 A, 23.08.1988.

Адрес для переписки:

117997, Москва, ГСП-7, ул. Наметкина, 16, ПАО
"Газпром", начальнику Департамента О.Е.
Аксютину

(72) Автор(ы):

Козлов Андрей Михайлович (RU),

Федорова Елена Борисовна (RU),

Карпов Алексей Борисович (RU),

Козлов Константин Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество "Газпром"
(RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам процесса получения ароматических углеводородов из углеводородного сырья. Катализатор окислительной ароматизации низших алканов содержит в мас. %: оксид цинка (в пересчете на металл) 3,00-7,00; оксид галлия (в пересчете на металл) 1,00-3,00; оксид германия (в

пересчете на металл) 0,01-0,10; оксид платины (в пересчете на металл) 0,05-0,2; γ -окись алюминия 5,00-20,00; цеолит типа пентасила в водородной форме остальное до 100. Технический результат заключается в повышении активности катализатора по отношению к выходу целевых ароматических углеводородов. 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 603 775** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B01J 29/44 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/60 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

C07C 15/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015144092/04, 14.10.2015

(24) Effective date for property rights:
14.10.2015

Priority:

(22) Date of filing: 14.10.2015

(45) Date of publication: 27.11.2016 Bull. № 33

Mail address:

117997, Moskva, GSP-7, ul. Nametkina, 16, PAO
"Gazprom", nachalniku Departamenta O.E.
Aksjutinu

(72) Inventor(s):

Kozlov Andrej Mikhajlovich (RU),

Fedorova Elena Borisovna (RU),

Karpov Aleksej Borisovich (RU),

Kozlov Konstantin Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Publichnoe aktsionernoe obshchestvo
"Gazprom" (RU)

(54) **CATALYST FOR OXIDATIVE AROMATISATION OF LOWER ALKANES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts of process of producing aromatic hydrocarbons from hydrocarbon material. Catalyst for oxidative aromatisation of lower alkanes contains, wt%: zinc oxide (with respect to metal) 3.00-7.00; gallium oxide (with respect to metal) 1.00-3.00; germanium oxide (with respect to metal) 0.01-0.10; platinum oxide (with

respect to metal) 0.05-0.2; γ -aluminium oxide - 5.00-20.00; a pentasil-type zeolite in hydrogen form making up balance to 100.

EFFECT: technical result consists in improvement of catalyst activity in relation to output of desired aromatic hydrocarbons.

1 cl, 1 ex

RU 2 603 775 C 1

RU 2 603 775 C 1

Изобретение относится к катализаторам процесса получения ароматических углеводородов из углеводородного сырья, в частности к катализаторам ароматизации низших алканов в присутствии кислорода.

5 Ароматические углеводороды являются одним из главных базовых продуктов нефтехимии. С учетом возрастающей роли в промышленности процессов глубокой переработки нефтяного сырья, в том числе газового, особенно актуальной становится разработка катализаторов процесса ароматизации низших алканов.

10 Известны катализаторы ароматизации низших алканов, содержащих от одного до четырех углеродных атомов, состоящие из цеолитов и различных металлов, например платины на ZSM-5 (WO 2005/065393, 2005), церия или оксида церия, а также металла VIII группы или его оксида, например платины или оксида платины на цеолите (RU 2377230, 2009; US 7186871, 2007), цинка, церия, лантана, магния, железа, кальция (RU 2165293, 2001).

15 Процессу указанной каталитической ароматизации свойственен ряд недостатков, заключающийся в следующем:

- термодинамические особенности процесса обуславливают проведение ароматизации при высоких температурах, при этом температурный предел ограничен термической стабильностью сырья и продуктов реакции;
- существенная эндотермичность затрудняет поддержание заданной температуры и 20 требует использования в промышленности межреакторного подогрева для поддержания необходимой температуры реакционной смеси;
- в процессе ароматизации катализаторы зауглероживаются и теряют активность, вследствие чего возникает необходимость периодичной регенерации. Для этого процесс проводят периодически, переключая реакторы с процесса ароматизации на 25 окислительную регенерацию.

При этом значения конверсии исходного сырья и выхода ароматических углеводородов недостаточно высоки.

30 Проведение процесса ароматизации в присутствии кислорода позволяет снизить закоксовывание катализатора, что позволяет, в том числе, улучшить указанные показатели.

Известен катализатор процесса окислительной ароматизации низших алканов с получением ароматических углеводородов ароматизацией сырья в присутствии кислорода. В качестве сырья используют низшие алканы - этан, этансодержащие газы (RU 2523801, 2014). Указанный катализатор является более близким к изобретению.

35 Известный катализатор представляет собой двухслойную композицию в виде смешанной оксидной $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,37}\text{Te}_{0,17}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_3$ составляющей, расположенной в проточном реакторе на входе газового сырья, и цеолита HZSM-5, расположенного далее по ходу движения сырья, при этом компоненты катализатора взяты в объемном соотношении 20-30 и 70-80 соответственно.

40 Способ проводят в присутствии кислорода, взятого в объемном соотношении этан: кислород, составляющем 60-70 об.% и 30-40 об.% соответственно. Смесь исходного сырья и кислорода подвергают контактированию с нагретым до 400-450°C катализатором, и процесс ароматизации проводят при атмосферном давлении и 45 объемной скорости подачи газового сырья 1000-2000 ч⁻¹.

Недостаток указанного катализатора заключается в недостаточно высокой его активности. Так, выход целевых ароматических углеводородов не превышает 22,2 мас.%. Кроме того, известный катализатор теряет свою активность, не достигая суток работы.

Таким образом, указанный катализатор является недостаточно эффективным.

Задачей изобретения является повышение эффективности катализатора окислительной ароматизации низших алканов.

Поставленная задача достигается созданием катализатора окислительной ароматизации низших алканов, содержащего оксид цинка, оксид галлия, оксид германия, оксид платины, γ -оксид алюминия и высококремнеземный цеолит типа пентасила в водородной форме, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

10	оксид цинка (в пересчете на металл)	3,00-7,00
	оксид галлия (в пересчете на металл)	1,00-3,00
	оксид германия (в пересчете на металл)	0,01-0,10
	оксид платины (в пересчете на металл)	0,05-0,2
	γ -оксид алюминия	5,00-20,00
	цеолит	остальное, до 100

Достижимый технический результат заключается в повышении активности катализатора по отношению к выходу целевых ароматических углеводородов, а также в увеличении времени активности катализатора.

Описываемый катализатор получают следующим образом.

В стеклянную широкогорлую колбу заливают водный раствор 0,05-0,2 н соляной кислоты и поочередно аккуратно переносят в колбу требуемое количество оксида германия, нитрата галлия, нитрата цинка и платинохлористоводородной кислоты. Смесь перемешивают стеклянной палочкой или вращением колбы до полного растворения. Затем засыпают цеолит. В случае если раствор не полностью покрывает цеолит доливают необходимое количество водного раствора соляной кислоты. После перемешивания в течение 5-30 минут колбу ставят на плитку и подвергают выпариванию. При постоянном помешивании палочкой или специализированной электропроводной мешалкой содержимое колбы упаривают досуха. В случае появления «разводов» на стенках колбы проводят дополнительное приливание количества водного раствора соляной кислоты и последующее ее выпаривание.

После выпаривания колбу ставят в сушильную печь, где нагревают до температуры разложения нитратов со скоростью не более 100°C/час и выдерживают при конечной температуре 20-60 мин.

После прокалики подготовленного цеолита колбу охлаждают на воздухе. После охлаждения в колбу с цеолитом помещают оксид алюминия и раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). После тщательного перемешивания в колбу приливают химически очищенную воду до состояния, пригодного для экструзии.

Подготовленную массу помещают в экструдер для получения экструдатов диаметром 2,0±0,2 мм. После экструдирования массу делят на экструдаты длиной 8±2 мм.

Окончательную прокалику массы осуществляют при температуре 500-600°C в течение 30 минут в муфельной печи (нагрев до 200°C проводят со скоростью 100°C/час, после 200°C нагрев ведут со скоростью не более 50°C/час).

Перед проведением эксперимента проводят активацию катализатора.

Цель активации - добиться минимального размера дисперсного металла или его соединения, а также затормозить увеличение размера активного зерна для предотвращения растрескивания и преждевременной потере активности катализатора.

Активацию проводят следующим образом.

При загрузке в реактор катализатор является прокаленным, поэтому до 500°C допускается нагрев со скоростью до 250°C/ч в токе воздуха со скоростью потока не менее 10 м/мин. При температуре 500-550°C воздух переключают на азот (содержание

кислорода не более 0,5 об.%) и догревают катализатор до температуры 550-570°C со скоростью не более 100°C/час с последующим выдерживанием не менее 10 минут.

Затем, после выдерживания катализатора в нейтральной атмосфере постепенно азот начинают заменять углеводородным сырьем без добавления кислорода с нагревом до температуры ниже рабочей на 10-20°C. После нагрева и выдержки в течение 20-50 минут в течение 10-30 минут медленно доводят добавку кислорода (или воздуха) до необходимого количества при постоянном контроле температуры. Количество используемого кислорода составляет 10-250 л на 100 л углеводородного сырья в газообразном состоянии. При резком повышении температуры свыше 20°C подачу кислорода прекращают и возобновляют при снижении температуры катализатора дополнительно на 10-20°C. После полной подачи кислорода температуру повышают до рабочей и после 10-30 минут начинают эксперимент. Процесс ароматизации проводят при температуре 550-625°C, давлении 5,0-15,0 атм, объемной скорости подачи сырья 500-2000 ч⁻¹.

В качестве исходного сырья в процессе окислительной ароматизации используют низшие алканы.

Термин «низшие алканы» в рамках данного изобретения означает индивидуальные углеводороды, такие как этан, пропан, бутан, углеводородные газы C₂-C₄, пропан-бутановые фракции, легкие низкооктановые углеводородные фракции, в частности широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), газы термического и каталитического крекинга, природный газ, газы дегазации газовых конденсатов и прямогонных бензинов, другие углеводородные фракции и смеси указанных углеводородов.

После процесса ароматизации проводят регенерацию - рациональный выжиг коксовых отложений, образовавшихся в процессе работы катализатора, без опасности перегрева и изменения как активности, так и селективности каталитической системы.

После эксперимента катализатор охлаждают в реакторе в нейтральной среде или при подаче сырья до температуры не более 200°C для предотвращения «вспыхивания» катализатора при подаче окислительной среды.

После охлаждения до температуры 180-220°C проводят продувку реактора азотом в течение не менее 20 минут. После окончания продувки медленно повышают количество окислителя - кислорода путем замены азота на воздух. При самопроизвольном повышении температуры более чем на 10°C, подачу воздуха прекращают и возобновляют не менее чем через 5 минут.

После перехода на подачу воздуха катализатор выдерживают при температуре 180-250°C не менее 30 минут и затем со скоростью не более 100°C/час повышают температуру до 550-600°C. Повышать температуру более чем 600°C запрещено ввиду уменьшения дисперсности активных металлов. Регенерацию проводят не менее чем 2 часа.

После регенерации допускается ароматизация сырья без охлаждения установки после 20-40 минутной продувки азотом.

Ниже представлен пример, иллюстрирующий изобретение, но не ограничивающее его.

Пример

Получают катализатор окислительной ароматизации следующего состава, мас. %: оксид цинка (в пересчете на металл) 5,00; оксид галлия (в пересчете на металл) 2,00; оксид германия (в пересчете на металл) 0,05; оксид платины (в пересчете на металл) 0,15; γ-оксид алюминия 10,00, цеолит ЦВН (30) - остальное, до 100.

Для приготовления 5 кг катализатора используют следующие компоненты:

- нитрат цинка 4-водный (803 г) или нитрат цинка 6-водный (913 г);

- нитрат галлия водный (157 г) или нитрат галлия 8-водный (229 г);
- оксид германия (2,9 г);
- КМЦ 10 г;
- платинохлористоводородная кислота, водный раствор - в зависимости от

5 концентрации;

- γ -окись алюминия (0,5 кг);
- цеолит ЦВН (30) в водородной форме - остальное, до 5 кг.

Катализатор получают следующим образом.

В стеклянную широкогорлую колбу объемом 2 л заливают 500 мл 0,05 н раствора соляной кислоты и поочередно аккуратно переносят оксид германия, нитрат галлия, нитрат цинка и платинохлористоводородную кислоту. Смесь перемешивают стеклянной палочкой или вращением колбы до полного растворения. Затем засыпают цеолит. В случае, если раствор не полностью покрывает цеолит доливают необходимое количество 0,05 н раствора соляной кислоты. После перемешивания в течение 10 минут колбу

10 ставят на плитку с температурой не более 95°C. При постоянном помешивании палочкой или специализированной электропроводной мешалкой содержимое колбы упаривают досуха. В случае появления «разводов» на стенках колбы проводят дополнительное приливание количества 0,05 н раствора соляной кислоты и последующее ее выпаривание.

После выпаривания колбу ставят в сушильную печь, где нагревают до 260°C (температура разложения нитратов) со скоростью не более 100°C/час и выдерживают при конечной температуре 30 мин.

20

После прокалики подготовленного цеолита колбу охлаждают на воздухе. После охлаждения в колбу с цеолитом помещают оксид алюминия и раствор КМЦ. После тщательного перемешивания в колбу приливают химически очищенную воду до

25 состояния, пригодного для экструзии.

Подготовленную массу помещают в экструдер для получения экструдатов диаметром 2,0±0,2 мм. После экструдирования массу делят на экструдаты длиной 8±2 мм.

Окончательную прокалику массы осуществляют при температуре 530°C в течении 30 минут в муфельной печи (нагрев до 200°C проводят со скоростью 100°C/час, после 200°C нагрев ведут со скоростью не более 50°C/час).

30

В качестве сырья процесса ароматизации используют этан ВЧ, состава об. %: метан 0,06; этан 99,9; пропан 0,04.

Процесс ароматизации проводят по вышеописанной схеме без рецикла по сырью при температуре 575°C, давлении 8 атм, объемной скорости подачи сырья 1250 ч⁻¹, добавлении кислорода в количестве 0,6 литра кислорода на литр этана.

35

При этом получены следующие результаты: конверсия 72,4 мас. %, селективность 67,3 мас. %, выход ароматических углеводородов (АрУ) 48,7 мас. %, выход CH₄ 9,6 мас. %. Состав полученных газов, об. %: H₂ - 28,8; CH₄ - 47,3; C₂H₆ - 15,3; C₂H₄ - 8,2; CO₂ - 0,4; CO - 0,4; O₂ - отс. Состав катализата, мас. %: C₆H₆ - 44,9; C₇H₈ - 34,7; ΣC₈H₁₀ - 4,3; ΣC₉H₁₂ - 1,5; C₁₀H₈ - 10,9; C₁₁₊ - 3,7.

40

Для возможности интенсификации процесса проводят эксперимент с рециклом непревращенного сырья. При этом получают следующие результаты: конверсия 70,3 мас. %, селективность 67,6 мас. %, выход АрУ - 47,5 мас. %, выход CH₄ - 9,6 мас. %. Состав полученных газов, об. %: H₂ - 28,5; CH₄ - 47,3; C₂H₆ - 15,4; C₂H₄ - 8,4; CO₂ - 0,4; CO - 0,4; O₂ - отс. Состав катализата, мас. %: C₆H₆ - 45,0; C₇H₈ - 34,79; ΣC₈H₁₀ - 4,3; ΣC₉H₁₂ - 1,7; C₁₀H₈ - 10,6; C₁₁₊ - 3,5.

45

Катализатор, имеющий состав, определяемый вышеоговоренными интервальными значениями концентраций компонентов, в иных, отличных от описанных в примере, но входящих в указанные интервалы, проявляет аналогичные свойства. Использование за-
 5 пределных интервальных значений концентраций компонентов в катализаторе не приводит к желаемым результатам.

Для определения времени межрегенерационного пробега катализатора проводят его длительные испытания. Из полученных данных следует, что срок работы катализатора превышает 25 суток.

Таким образом, описываемый катализатор имеет повышенную активность, так как
 10 позволяет повысить выход ароматических углеводородов более чем в два раза, обладает высокой селективностью (выше 67%). При этом катализатор характеризуется значительно увеличенным временем межрегенерационного пробега (время работы известного катализатора, за которое наблюдается 50% снижения выхода ароматических углеводородов составляет 28-32 часов, цикл работы описываемого катализатора
 15 превышает 25 суток).

Формула изобретения

Катализатор процесса получения ароматических углеводородов окислением низших алканов, содержащий оксид цинка, оксид галлия, оксид германия, оксид платины, γ -
 20 оксид алюминия и высококремнеземный цеолит типа пентасила в водородной форме, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

оксид цинка (в пересчете на металл)	3,00-7,00
оксид галлия (в пересчете на металл)	1,00-3,00
оксид германия (в пересчете на металл)	0,01-0,10
25 оксид платины (в пересчете на металл)	0,05-0,2
γ -окись алюминия	5,00-20,00
цеолит	остальное, до 100