

Изобретение относится к носителю катализатора, очищенному от алюминия, к способу получения этого носителя катализатора и к способу гидратации C_2 - или C_3 -олефинов водой в присутствии катализатора, представляющего собой этот носитель катализатора, пропитанный кислотой.

Известно, что линейные или слабо разветвленные олефины с низкой молекулярной массой в газовой фазе при повышенных давлениях и температурах с помощью паров воды превращаются в спирты. Промышленное значение при этом имеет синтез этанола из этилена и пропанола из пропилена. Получение этих спиртов осуществляют в присутствии кислых катализаторов, причем, как правило, используют пропитанный фосфорной кислотой носитель катализатора из алюмосиликатного или силикатного материала.

Материал носителя катализатора состоит или из чистой кремниевой кислоты, например, из силикагеля (US 2579601) или состоит из кремниевой кислоты с варьируемым содержанием глинозема (US 3311568), или из чистых, например, содержащих монтмориллонит слоистых силикатов (DE 2908491).

Наряду с этими содержащими фосфорную кислоту носителями катализаторов, используют и цеолитные материалы (EP 0323269 B1) или другие кислые катализаторы, например, фосфаты циркония (GB 005534).

Для носителей, которые основываются исключительно на кремниевой кислоте в форме силикагелей, механическая прочность при длительной работе до сих пор остается недостаточной. Носители катализаторов, содержащие алюминий, или основанные только на глиноземах, хотя и обнаруживают отчетливо более высокую стабильность при длительной работе, имеют однако, тот существенный недостаток, что во время реакции гидратации алюминий под воздействием фосфорной кислоты растворяется из носителя катализатора. Этот алюминий обнаруживается в виде трудно растворимых отложений в форме фосфатов алюминия в последовательно присоединенных аппаратах, которые при этом постепенно блокируются.

В DE 1156772 представлен способ понижения содержания алюминия в слоистых силикатах под воздействием соляной кислоты. Однако материал носителя даже при интенсивном промывании соляной кислотой обнаруживает остаточное содержание алюминия от около 1 до 2 вес. %.

В EP 0578441 B1 для гранулированного силикатного носителя на основе аэросила (Degussa), не содержащего алюминия, достигнута несомненная стабильность в течение длительного времени. Исходным материалом для получения аэросила служит относительно дорогой тетрагидрид кремния. В связи с тем, что материалы на основе слоистых силикатов, как,

например, монтмориллонит, являются природными продуктами, которые добывают на определенных месторождениях, последние дают определенные преимущества по сравнению с гранулированными силикатными носителями для экономичности процесса гидратации.

Поэтому цель данного изобретения состоит в том, чтобы создать экономичный процесс гидратации C_2 - или C_3 -олефинов водой в присутствии катализатора, который представляет собой носитель катализатора, пропитанный кислотой, при котором носитель катализатора обладает по возможности высокой стабильностью в течение длительного времени и вымывание алюминия во время реакции гидратации по возможности мало.

Неожиданно было обнаружено, что носитель катализатора, очищенный от алюминия, на основе в существенной мере слоистых силикатов, содержащих алюминий, с монтмориллонитовой структурой, у которого содержание алюминия меньше 0,3 вес. %, обнаруживают высокую стабильность в течении длительного времени, и что при способе гидратации C_2 - или C_3 -олефинов водой в присутствии катализатора, который представляет собой носитель катализатора, пропитанный кислотой, при проведении реакции гидратации на катализаторе на носителе, очищенном от алюминия, согласно, по меньшей мере, одному из пп. 1-22 формулы изобретения, из носителя катализатора не вымываются или вымываются небольшие количества алюминия.

Предметом данного изобретения поэтому является носитель катализатора, очищенный от алюминия, на основе в существенной мере слоистых силикатов, содержащих алюминий, с монтмориллонитовой структурой, у которого содержание алюминия меньше 0,3 вес. %. Предпочтительные формы воплощения катализатора, соответственно, способа описаны в формуле изобретения.

Предметом данного изобретения также является способ уменьшения содержания алюминия в носителе катализатора, который в существенной мере охватывает слоистые силикаты, содержащие алюминий, с монтмориллонитовой структурой, отличающийся тем, что носитель катализатора

пропитывают фосфорной кислотой, гидротермически обрабатывают при температуре от 160 до 300°C и при парциальном давлении паров воды от 4 до 80 бар^{абсолют}, после этого промывают кислым, основным или нейтральным раствором при температуре от 20 до 100°C и

в заключение, промывают водой до нейтральности промывочной воды.

Кроме того, предметом данного изобретения является способ гидратации C_2 - или C_3 -олефинов водой в присутствии катализатора, который представляет собой носитель катализа-

тора, пропитанный кислотой, согласно, по меньшей мере, одному из пп.1-22 формулы изобретения.

Под гидратацией, соответственно, под реакцией гидратации в данном изобретении понимают реакцию воды с двойной углерод-углеродной связью.

Под очисткой от алюминия, соответственно, под носителем катализатора, очищенным от алюминия, в смысле данного изобретения понимают способ уменьшения содержания алюминия, соответственно, носитель катализатора с уменьшенным содержанием алюминия.

При применении способа, согласно изобретению, можно получить носитель катализатора на основе кальцинированных и доработанных слоистых силикатов, который обнаруживает заметно более низкое содержание алюминия по сравнению с носителем катализатора, который не подвергался обработке, согласно изобретению. Несмотря на низкое содержание алюминия, катализатор сохраняет стабильность в течение длительного времени. В результате применения носителей катализаторов, согласно изобретению, в способе гидратации C_2 - или C_3 -олефинов водой, согласно изобретению, доля вымытого во время реакции гидратации алюминия отчетливо уменьшается. В результате во время реакции гидратации образуется меньше плохорастворимых соединений алюминия, которые при обычных способах уменьшают время действия подсоединенных аппаратов, таких как теплообменники, так как они осаждаются на трубопроводах и теплообменниках.

Носитель катализатора, очищенный от алюминия, согласно изобретению, с содержанием алюминия меньше 0,3 вес.%, содержит в существенной мере слоистые алюминийсодержащие силикаты. Особенно предпочтительно, когда очищенный от алюминия носитель катализатора имеет содержание алюминия меньше 0,03 вес.%. Слоистые силикаты, содержащие алюминий, предпочтительно представляют собой сукновальные глины (сметиты) и имеют, главным образом, монтмориллонитовую структуру. К слоистым силикатам, которые в существенной мере являются алюминийсодержащими слоистыми силикатами с монтмориллонитовой структурой, относятся, например, бентониты. Наряду с монтмориллонитами бентониты могут содержать другие составляющие, например, слюду, иллит, кристобалит и цеолиты.

Исходным веществом для получения носителя катализатора, согласно изобретению, являются коммерческие носители катализатора, например на основе кальцинированных или доработанных слоистых силикатов.

Носители катализатора, очищенные от алюминия, согласно изобретению, с содержанием алюминия меньше 0,3 вес.%, предпочтительнее меньше 0,03 вес.%, на основе в существенной мере богатых алюминием слоистых силика-

тов с монтмориллонитовой структурой можно получить при пропитке носителя катализатора фосфорной кислотой, предпочтительно, от 10 до 90%-ой (вес.) фосфорной кислотой, особо предпочтительно, от 50 до 60%-ой (вес.) фосфорной кислотой, так что носитель катализатора содержит от 5 до 60 %, предпочтительно, от 30 до 40 % фосфорной кислоты, при последующей гидротермической обработке при температуре от 160 до 300°C, предпочтительно, при температуре от 220 до 260°C и при парциальном давлении водяного пара от 4 до 80 бар_{абсолют}, предпочтительно, при парциальном давлении водяного пара от 16 до 25 бар_{абсолют}, при последующем промывании кислым, основным или нейтральным раствором, особо предпочтительно, водой, соляной кислотой или водой, содержащей от 0 до 30 частей концентрированной соляной кислоты, при температуре от 20 до 100°C, предпочтительно, от 70 до 90°C и при окончательном промывании носителя катализатора до нейтральности промывающей воды.

Пример воплощения способа, согласно изобретению, по уменьшению содержания алюминия в носителе катализатора описан ниже, не ограничивая этим притязаний способа, согласно изобретению.

Для уменьшения содержания алюминия в носителе катализатора, который по существу охватывает содержащие алюминий слоистые силикаты, могут быть использованы носители катализаторов, содержащие коммерческие слоистые силикаты, например, монтмориллониты или бентониты. Носители катализатора предпочтительно имеют форму сферических тел, например, шариков, линз, квадров, цилиндров или и нерегулярные формы, особенно предпочтительна форма шариков. Сферические тела предпочтительно имеют средний диаметр от 1 до 10 мм, особо предпочтительно, от 4 до 6 мм.

Для уменьшения содержания алюминия в носителе катализатора его пропитывают в кислоте, обрабатывают гидротермически, затем промывают и, наконец, окончательно промывают.

Для достижения эффекта, согласно изобретению, носитель катализатора пропитывают в кислоте, предпочтительно, в фосфорной кислоте. Используют от 10 до 90%-ную (вес.) фосфорную кислоту, предпочтительно, от 50 до 60%-ную (вес.) фосфорную кислоту. После пропитки носитель катализатора должен иметь содержание фосфорной кислоты от 5 до 60 вес.%, предпочтительно, от 30 до 40 вес.%. В заключение носитель катализатора обрабатывают гидротермически.

При гидротермических условиях происходит превращение слоистых силикатных материалов, например, монтмориллонита в структуры, похожие на кристобалит. При этом исчезают первоначально существовавшие микропоры. Эти морфологические изменения структуры

четко проявляются на удельной площади поверхности (ВЕТ), на объеме пор и на распределении радиусов пор. При гидротермических условиях реакции достигают так называемых "открытых" поровых структур.

Гидротермическую обработку носителей катализатора, содержащих слоистые силикаты, осуществляют при температуре между 160 и 300°C и при парциальном давлении водяного пара между 4 и 80 бар_{абсолют.}, предпочтительно при температуре между 220 и 260°C и при парциальном давлении водяного пара от 16 и 25 бар_{абсолют.}

После гидротермической обработки носитель катализатора промывают основным, кислым или нейтральным раствором, предпочтительно, кислым или нейтральным раствором, особо предпочтительно, соляной кислотой, водой, содержащей от 0 до 30 частей концентрированной соляной кислоты или нейтральным водным раствором. Промывку носителя катализатора осуществляют при температуре от 20 до 100°C, предпочтительно, от 70 до 90°C.

После промывки носитель катализатора можно окончательно промыть водой до нейтральности промывной воды. Носители катализатора имеют общий объем пор от 0,2 до 0,9 мл/г, особо предпочтительно, от 0,6 до 0,7 мл/г. Предел прочности при сжатии носителя катализатора составляет, как минимум, 10 Н/мм, предпочтительно, как минимум, 20 Н/мм.

При особой форме воплощения способа, согласно изобретению, гидротермическую обработку пропитанного кислотой носителя катализатора, который содержит от 5 до 60 вес.%, предпочтительно, от 30 до 40 вес. % фосфорной кислоты, осуществляют при введении его в качестве катализатора в реакцию гидратации C₂- или C₃-олефинов. Для пропитывания носителя катализатора предпочтительно используют от 10 до 90%-ную (вес.), особо предпочтительно, от 50 до 60%-ную (вес.) фосфорную кислоту.

При этой реакции гидратации в реакторе, предпочтительно, трубчатом реакторе, заполненном катализатором, проводят реакцию олефина с водой, в мольном соотношении от 0,1 до 0,8, предпочтительно, от 0,15 до 0,5. Используемый олефин и используемую воду вводят в реактор в виде пара или жидкости, предпочтительно, в виде пара. Для превращения в пар воды, соответственно для нагревания обоих эдуктов до температуры реакции может оказаться предпочтительным пропускание обоих эдуктов через испарительный и/или термостатируемый объем, которые электрически или с помощью теплоносителей нагревают до температуры реакции, а затем вводят в реактор. Часовая объемная скорость газа (ЧОСГ) должна составлять от 10 до 100 л_н/мин/л_{кат.}. Реакцию гидратации проводят при температуре от 160 до 300°C и давлении от 20 до 200 бар_{абсолют.} Гидратацию этилена в этанол проводят предпочтительно при темпе-

ратуре от 220 до 260°C и при давлении от 60 до 80 бар_{абсолют.}

Выход реактора предпочтительно соединен с холодильником, в котором конденсируется большая часть ниже критических компонентов, становящихся доступными для дальнейших стадий переработки, например, для разделения при перегонке.

Для контроля активности и селективности катализатора на носителе, пропитанном кислотой, анализу подвергают выходной поток из реактора. Анализ можно осуществлять газохроматографически.

Для увеличения длительности работы катализатора предпочтительна непрерывная или с перерывами, более предпочтительна непрерывная дополнительная дозировка в реактор кислоты, которой пропитывают носитель катализатора. Внесение кислоты в реактор можно, например, осуществлять впрыскиванием. Количество кислоты, вводимой в реактор, можно связать с результатами анализа выходящего потока. Анализ выходящего потока и определение результирующего количества кислоты, которое надо добавить, можно осуществлять автоматически.

После гидротермической обработки носителя катализатора, осуществляемой при введении катализатора в реакцию гидратации, остаточную кислоту, которой пропитывают носитель катализатора, удаляют промывкой водой до нейтральности промывочной воды.

После удаления остаточной кислоты носитель катализатора промывают основным, кислым или нейтральным раствором, предпочтительно кислым или нейтральным раствором, особо предпочтительно, соляной кислотой, водой, содержащей от 0 до 30 частей концентрированной соляной кислоты, или нейтральным водным раствором. Носитель катализатора можно промывать при температуре от 20 до 100°C, предпочтительно, при температуре от 70 до 90°C.

После промывки носитель катализатора окончательно промывают водой до нейтральности промывочной воды.

Для носителей катализатора, которые при применении в качестве катализатора подвергаются гидротермической обработке в ходе реакции гидратирования, может оказаться предпочтительным, что после уменьшения содержания алюминия в носителе катализатора этот носитель катализатора очищают отжигом при температуре от 300 до 1000°C, предпочтительно, от 450 до 500°C от возможных прилипших соединений, содержащих углерод.

При обоих формах воплощения способа согласно изобретению получают обработанный носитель катализатора с пониженным содержанием алюминия. Обработанные носители катализатора имеют средний диаметр от 1 до 10 мм, предпочтительно от 4 до 6 мм. Общий объем

пор составляет от 0,27 до 0,9 мл/г, предпочтительно от 0,6 до 0,7 мл/г. Предел прочности при сжатии после обработки носителя катализатора составляет, как минимум, 10 Н/мм, предпочтительно, как минимум, 20 Н/мм. Содержание алюминия в обработанном носителе катализатора составляет меньше 0,3 вес.%, предпочтительно меньше 0,03 вес.%.

Носители катализатора с пониженным содержанием алюминия, полученные по способу, согласно изобретению, используют для получения катализаторов.

Носители катализатора с пониженным содержанием алюминия, полученные по способу, согласно изобретению, используют, согласно изобретению, для гидратации C_2 - или C_3 -олефинов водой в присутствии катализатора, представляющего собой пропитанный кислотой носитель катализатора, обработанный согласно изобретению.

Носитель катализатора предпочтительно пропитывают кислотой, особо предпочтительно, фосфорной кислотой. Для достижения максимальной активности катализатора содержание фосфорной кислоты в пропитанном носителе катализатора должно составлять от 5 до 60 вес.%, предпочтительно от 30 до 40 вес.%. Для пропитывания носителя катализатора используют водный раствор фосфорной кислоты с содержанием фосфорной кислоты от 10 до 90 вес.%, предпочтительно от 50 до 60 вес.%. Полученным таким образом кислым катализатором заполняют реактор, предпочтительно, трубчатый реактор. Реактор эксплуатируют изотермически или не изотермически, предпочтительно, изотермически, и его обогрев осуществляют электрически или с помощью теплоносителей.

В реактор непрерывно или с перерывами, предпочтительно, непрерывно подают эдукты - воду и C_2 - или C_3 -олефин. Соотношение воды и олефина, с которым эдукты подают в реактор устанавливают в виде мольного соотношения от 0,1 до 0,8, предпочтительно от 0,15 до 0,5. Установку мольного соотношения можно осуществлять регуляторами весового расхода. Оба эдукта можно вводить в реактор в жидком или в газообразном виде, предпочтительно, в газообразном. Для превращения воды в пар, соответственно, для нагревания обоих эдуктов до температуры реакции может оказаться предпочтительным пропускание обоих эдуктов в реактор через испарительное и/или термостатирующее пространство, которое электрически или с помощью теплоносителей нагревают до температуры реакции. Температура в реакторе и температура, с которой эдукты подают в реактор, составляет от 160 до 300°C. При гидратации этилена в этанол температура в реакторе и температура, с которой эдукты подают в реактор, составляет предпочтительно от 220 до 260°C. Давление в реакторе устанавливают в пределах от

20 до 200 бар_{абсолют}, предпочтительно от 60 до 80 бар_{абсолют}.

Выход реактора предпочтительно соединен с холодильником, в котором конденсируется большая часть докритических компонентов и которые затем направляют для дальнейшей переработки.

Для контроля активности и селективности катализатора на носителе, пропитанном кислотой, анализируют поток, выходящий из реактора. Анализ можно осуществлять, например, с помощью газовой хроматографии.

Для увеличения времени устойчивого действия катализатора предпочтительно кислоту, особо предпочтительно, фосфорную кислоту, которой пропитывают носитель катализатора, непрерывно или с перерывами, предпочтительно, непрерывно, вводят в реактор. Введение кислоты в реактор можно осуществлять, например, впрыскиванием. Количество кислоты, вводимой в реактор, зависит от результата анализа выходящего потока. Анализ выходящего потока и определение результирующего из этого количества кислоты можно осуществлять автоматически.

На фиг. 1 и 2 приведены скорости реакции для этилена, а также скорости образования этанола при применении различно обработанных носителей катализатора, в зависимости от времени протекания опыта, но способ, согласно изобретению, не ограничивается этими результатами.

Фиг. 1.

На фиг. 1 приведены скорости реакции для этилена при реакции гидратации в зависимости от времени протекания опыта. Приведены результаты измерений для 4 опытов. Кружочками обозначены результаты измерений скорости реакции этилена в зависимости от времени действия для случая, когда используют новый носитель катализатора с исходным содержанием алюминия. Прямоугольниками обозначены результаты измерений скорости реакции этилена в зависимости от времени действия для трех рядов опытов, в которых используют носитель катализатора с пониженным содержанием алюминия.

Фиг. 2.

На фигуре 2 приведены скорости образования этанола при реакции гидратации этилена в зависимости от времени протекания опыта. Приведены результаты измерений для 4 опытов. Кружочками обозначены результаты измерений скорости образования этанола в зависимости от времени для случая, когда используют новый носитель катализатора с исходным содержанием алюминия. Прямоугольниками обозначены результаты измерений скорости образования этанола в зависимости от времени для трех рядов опытов, в которых используют носитель катализатора с пониженным содержанием алюминия.

Способ согласно изобретению описывается следующими примерами, но не ограничивается ими.

Пример 1. Синтез этанола на катализаторе с необработанным носителем катализатора.

Опыт осуществляют в пилотной установке, которая в качестве основной части содержит изотермически эксплуатируемый трубчатый реактор длиной 1000 мм и диаметром 48 мм.

Эдукты - воду и этилен - подают в реактор через испарительное, соответственно, термостатируемое пространство, которое прогревают электрически до температуры реакции. Дозировку воды осуществляют в жидком виде с помощью насоса, в то время как этилен поступает из стальных баллонов при давлении 130 бар. Приток смеси этилена и воды 0,3:1 (мольное отношение) устанавливают регулятором весового расхода.

К выходу реактора подсоединен холодильник, для конденсации большей части нижекритических компонентов - в существенной мере этанол, вода и диэтиловый эфир, остаток попадает в отходящие газы, объемный поток которых измеряют газовым счетчиком. Часть отходящих газов подводят байпасным потоком к газовому хроматографу. Жидкие продукты также анализируют на газовом хроматографе.

Синтез этанола в данном примере осуществляют при 240°C и 70 бар_{абс}. Стандартные условия испытаний обобщены в табл. 1. В качестве катализатора используют необработанный новый носитель катализатора, КА-1 фирмы Sudchemie AG. Характеристики носителя приведены в табл. 2. Величины превращений и селективности в начале опыта также приведены в табл. 2.

Для определения содержания алюминия в носителе катализатора до проведения опыта проведен его анализ на атомном эмиссионном спектрометре на содержание алюминия. В качестве атомного эмиссионного спектрометра использован плазменный атомный эмиссионный спектрометр с индукционной ловушкой (ICP-AES) JY 38+ фирмы ISA Jobin Ivon. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Пример 2. Синтез этанола на катализаторе с необработанным старым носителем.

Опыт повторяют как описано в примере 1. На этот раз в качестве носителя катализатора используют уже один раз использованный для катализа реакции гидратации необработанный носитель катализатора (старый носитель). Здесь также действуют стандартные условия испытаний, приведенные в табл. 1. Результаты опыта, а также характеристики носителя катализатора приведены в табл. 2.

Как видно из результатов табл. 2, удельная поверхность пропитанного носителя катализатора уменьшается после однократного использования в качестве катализатора. Также после однократного использования катализатора со-

держание алюминия уменьшается до примерно 1/4 исходного содержания алюминия. Другие 3/4 исходного содержания алюминия в необработанном новом носителе были вымыты из носителя катализатора во время реакции гидратации. Этот алюминий образует плохорастворимые остатки, которые мешают при последующих стадиях переработки.

Пример 3. Синтез этанола на катализаторе с обработанным старым носителем.

Опыт повторяют как описано в примере 1. На этот раз в качестве носителя катализатора используют уже использованный старый носитель катализатора, содержание алюминия в котором уменьшено при обработке по способу, согласно изобретению. Здесь также действуют стандартные условия испытаний, приведенные в табл. 1. Результаты опыта, а также характеристики носителя катализатора приведены в табл. 2.

Деактивационное поведение носителя катализатора без уменьшения содержания алюминия и с уменьшением содержания алюминия приведено на фиг. 1 и 2.

Как видно из табл. 2, обработка старого носителя по способу, согласно изобретению, понижает содержание алюминия в носителе катализатора до ниже 0,03 вес.%. Эта величина соответствует границе обнаружения использованного атомного эмиссионного спектрометра. Предел прочности на сжатие обработанного старого носителя при величине 30 Н/мм еще достаточен для гарантирования хорошей стабильности носителя стабилизатора в течение длительного времени.

Несмотря на обработку носителя катализатора и уменьшение содержания алюминия до меньше 0,03 вес.%, превращение этилена и выход этанола по сравнению с неиспользованным носителем катализатора (новый носитель), соответственно, по сравнению с необработанным старым носителем остается равно хорошим, в данном опыте даже немного улучшилось.

Как видно из фиг. 1 и 2, уменьшение содержания алюминия, по способу, согласно изобретению, не оказывает влияния на скорость реакции этилена и скорость образования этанола.

Таблица 1

Стандартные условия испытаний	
Параметр процесса	Величина параметра процесса
Общее давление во время реакции	70 бар _{абс}
Температура реакции (изотерм)	240°C
ЧОСГ	21,3 Л _г /мин/Л _{кат}
Отношение воды к этилену	1,0:0,3 моль:моль
Материал носителя	КА-1 (Sudchemie)

Таблица 2

Свойства (пропитанный носитель)	Новый носитель	Необработанный старый носитель	Обработанный старый носитель
Предел прочности при сжатии	20 Н/мм	40 Н/мм	30 Н/мм
Удельная поверхность (ВЕТ)	20 м ² /г	4 м ² /г	3 м ² /г
(Объем пор) общий	0,7 мл/г	0,4 мл/г	0,4 мл/г
Содержание Al	1,3 вес. %	0,31 вес. %	<0,03 вес. %
Содержание Si	25 вес. %	25 вес. %	24 вес. %
H ₂ PO ₄	35 вес. %	36 вес. %	35 вес. %
Превращение этилена в начале опыта	5 %	5 %	6 %
Объемно-временной выход (этанол) в начале опыта	77,4 г/л _{кат} /ч	76,4 г/л _{кат} /ч	79,8 г/л _{кат} /ч

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Носитель катализатора с содержанием алюминия меньше 0,3 вес.%, полученный из слоистых алюминийсодержащих силикатов путем деалюминирования.

2. Носитель катализатора по п.1, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет содержание алюминия меньше 0,03 вес. %.

3. Носитель катализатора по п.1 или 2, отличающийся тем, что использованные слоистые силикаты являются сульфатными глинами и/или предпочтительно имеют монтмориллонитовую структуру.

4. Носитель катализатора по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет общий объем пор от 0,2 до 0,9 мл/г.

5. Носитель катализатора по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет общий объем пор от 0,6 до 0,7 мл/г.

6. Носитель катализатора по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет форму сферического тела.

7. Носитель катализатора по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет форму шарика.

8. Носитель катализатора по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет диаметр от 1 до 10 мм.

9. Носитель катализатора по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет диаметр от 4 до 6 мм.

10. Носитель катализатора по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет предел прочности при сжатии как минимум 10 Н/мм.

11. Носитель катализатора по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что носитель катализатора имеет предел прочности при сжатии как минимум 20 Н/мм.

12. Носитель катализатора по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что он, по меньшей мере частично, имеет структуры, сходные с кристобалитными.

13. Способ получения носителя катализатора по любому из пп.1-12, включающий следующие стадии:

пропитывание кислотой алюминийсодержащих слоистых силикатов, гидротермическая обработка,

промывка кислотом, основным или нейтральным раствором,

а также при необходимости повторная промывка водой.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве кислоты используют минеральную кислоту, особенно фосфорную кислоту.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что стадию гидротермической обработки осуществляют при температуре от 160 до 300°C и/или при парциальном давлении водяного пара от 4 до 80 бар_{абсолют}.

16. Способ по любому из пп.13-15, отличающийся тем, что стадию гидротермической обработки осуществляют при температуре от 220 до 260°C и/или при парциальном давлении водяного пара от 16 до 25 бар_{абсолют}.

17. Способ по любому из пп.13-16, отличающийся тем, что стадию гидротермической обработки полностью или частично осуществляют во время введения носителя катализатора в реакцию гидратации.

18. Способ по любому из пп.13-17, отличающийся тем, что стадию промывки осуществляют при температуре от 20 до 100°C.

19. Способ по любому из пп.13-18, отличающийся тем, что стадию промывки осуществляют при температуре от 70 до 90°C.

20. Способ по любому из пп.13-19, отличающийся тем, что стадию промывки осуществляют водой, соляной кислотой или водой, содержащей до 30 частей концентрированной соляной кислоты.

21. Способ по любому из пп.13-20, отличающийся тем, что стадию повторной промывки осуществляют до нейтральности промывочной воды.

22. Способ по любому из пп.13-21, отличающийся тем, что исходный силикат предварительно отжигают при температуре от 300 до 1000°C от прилипших органических углеродсодержащих соединений.

23. Способ гидратации олефинов, предпочтительно C₂- или C₃-олефинов, водой в присутствии как минимум одного катализатора, который представляет собой пропитанный кислотой носитель катализатора по любому из пп.1-12.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что реакцию гидратации осуществляют в газовой фазе в реакторе, мольное отношение олефина к воде в реакторе устанавливают от 0,1 до 0,8, часовая объемная скорость газа составляет от 10 до 100 л_н/мин/л_{кат}, катализатор содержит от 5 до 60 вес. % кислоты и реакцию гидратации олефинов осуществляют при температуре от 160 до 300°C и давлении от 20 до 200 бар_{абсолют}.

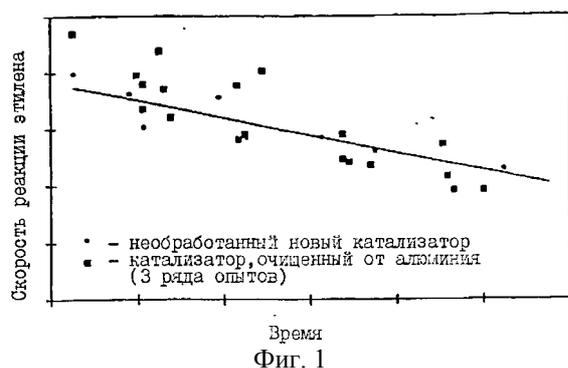
25. Способ по п.23 или 24, отличающийся тем, что кислота, которой пропитан катализатор, представляет собой 10-90%-ную (вес.) фосфорную кислоту.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что кислота, которой пропитан катализатор, представляет собой 50-60%-ную (вес.) фосфорную кислоту.

27. Способ по любому из пп.23-26, отличающийся тем, что катализатор содержит от 5 до 60 вес.% кислоты в пересчете на чистую кислоту, особенно минеральную кислоту, такую как фосфорная кислота.

28. Способ по любому из пп.23-27, отличающийся тем, что реакцию гидратации осуществляют для получения этанола из этилена при температурах от 220 до 260°C и при давлении от 60 до 80 бар.

29. Способ по любому из пп.23-28, отличающийся тем, что используемый олефин и используемую воду вводят в реактор в газовой фазе.



30. Способ по любому из пп.23-29, отличающийся тем, что во время реакции гидратации в реактор вводят кислоту.

31. Способ по п.30, отличающийся тем, что в качестве кислоты вводят фосфорную кислоту.

32. Способ по любому из пп.23-31, отличающийся тем, что кислота в реактор непрерывно впрыскивается.

33. Катализатор для гидратации олефинов в спирты, получаемый путем контактирования носителя катализатора по любому из пп.1-12 с минеральной кислотой, особенно с фосфорной кислотой.

34. Катализатор для гидратации олефинов в спирты по п.33, содержащий от 5 до 60 вес.% кислоты в пересчете на чистую кислоту.

35. Катализатор, получаемый путем контактирования носителя катализатора по любому из пп.1-12 с минеральной кислотой, особенно с фосфорной кислотой.

