



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

09 **SU** (11) **1133252** **A**

4(51) C 07 C 1/04; C 07 C 11/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3602900/23-04
(22) 06.06.83
(46) 07.01.85. Бюл. № 1
(72) А.Л.Лалидус, М.М.Савельев
и М.В.Цапкина
(71) Институт органической химии
им. Н.Д.Зелинского
(53) 547.53(088.8)
(56) 1. Патент США № 4261864,
кл. 252-470, опублик. 1981.
2. Патент США № 4261865,
кл. 152-474, опублик. 1981.
3. Патент США № 4199522,
кл. 260-449, опублик. 1980.
4. Патент США № 4192777,
кл. 252-447, опублик. 1980
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА
И ПРОПИЛЕНА путем конверсии CO и H₂
при температуре 320-350°C и атмосфер-
ном давлении в присутствии катализа-
тора, содержащего карбонильный комп-
лекс железа и носитель - окись алю-
миния, отличающийся тем,
что, с целью повышения конверсии
и селективности процесса, используют
катализатор, содержащий в качестве
карбонильного комплекса железа додека-
карбонил железа и дополнительно со-
держащий гидроксид цезия при следую-
щем соотношении компонентов, мас. %:

Додекакарбонил железа	1,6-6,1
Гидроксид цезия	17,9-18,8
Окись алюминия	Остальное

09 **SU** (11) **1133252** **A**

ГЕНТА СС АН СССР
Гос.Нубл.Науч-техн
Классификация

Изобретение относится к органическому синтезу, в частности к способу получения этилена и пропилена, широко применяемым в промышленных процессах полимеризации, оксосинтеза, карбонилирования, олигомеризации и др.

В настоящее время, в основном, этилен и пропилен получают при переработке нефтяного сырья.

Синтез углеводородов из смеси CO и H_2 перспективен, в частности, для получения этилена и пропилена из продуктов переработки угля, запасы которого во много раз превышают ресурсы нефти.

Известны способы получения относительно широких фракций углеводородов C_2 - C_{22} и, в частности, олефинов из CO и H_2 . Поэтому повышение селективности процесса значительно снизит затраты на выделение целевых продуктов олефинов. Кроме того, продукты синтеза из CO и H_2 характеризуются отсутствием сернистых соединений в отличие от продуктов переработки нефти, что позволяет избежать очистки при их дальнейшей переработке.

Известен способ получения олефинов C_2 - C_{22} из CO и H_2 при температуре от 200 до 300°C и давлении от 4 до 18 ат в присутствии катализатора на основе вольфрамата железа и гидроксида калия. Получается широкая фракция олефиновых углеводородов с числом атомов углерода 2 - 22 (до 48,6 мас.%) при конверсии CO 0,4-3%. В продуктах синтеза также содержатся кислородсодержащие соединения до 6,7 мас.% и алканы C_1 - C_2 (от 11,1 до 33,4 мас.%). Содержание олефинов C_2 - C_3 23,7 мас.% [1].

Недостатками данного процесса являются низкая селективность в отношении получения олефинов C_2 - C_3 и их незначительное содержание в продуктах синтеза, низкая конверсия CO , а также необходимость восстановления применяемого катализатора водородом при 300°C в течение 18 ч и проведение синтеза при повышенном давлении.

Известен также способ получения олефиновых углеводородов C_2 - C_{22} , в том числе этилена и пропилена, из CO и H_2 при температуре от 200 до 300°C и давлении от 4 до 18 ат на катализаторе на основе титаната

железа (FeTiO_5) и гидроксида калия. Конверсия CO составляет 3,0-32,2%. Суммарное содержание олефинов 20,0-61,7 мас.%, из них олефинов C_2 - C_3 15 мас.% [2].

Недостатками данного способа являются невысокое содержание олефинов C_2 - C_3 в продуктах синтеза, применение повышенного давления и необходимость восстановления водородом используемого катализатора.

Известен также способ получения олефиновых углеводородов из CO и H_2 при температуре от 200 до 600°C, давлении от 50 до 100 ат с использованием катализатора на основе сульфидов и (или) оксидов следующих металлов Mo, W, Re, Ru, Ni, Pd, Rh, Os, Ir, Pt и гидроксида и (или) солей следующих металлов Zr, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Th. Конверсия CO составляет 37-57%, в продуктах синтеза содержатся алканы C_1 - C_4 52,5-96,8 мас.% и алкены C_2 - C_4 5,8-46,5 мас.%, из них олефинов C_2 - C_3 содержится от 5 до 39,6 мас.% [3].

Недостатками данного способа являются невысокая селективность в отношении образования олефинов C_2 - C_3 , необходимость предварительного восстановления используемого катализатора водородом при 350-650°C и проведение синтеза при повышенном давлении.

Наиболее близким к изобретению является способ получения этилена и пропилена путем конверсии CO и H_2 при 200-800°C, давлении от 100 до 10⁵ КПа в присутствии металлического кластерного катализатора, общей формулы $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ или $\text{Rb}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, нанесенного на оксид алюминия или другие оксиды. Конверсия CO составляет 0,18-7,1%, выход олефинов C_2 - C_4 60 мас.%, из них олефинов C_2 - C_3 31-44 мас.%. В качестве побочных продуктов образуются углеводороды C_4 - C_6 и метан [4].

К недостаткам данного способа следует отнести недостаточно высокую конверсию CO , невысокую селективность в образовании олефинов C_2 - C_3 , а также сложность приготовления используемого катализатора, включающего стадию восстановления исходных карбониллов металлическим калием или рубидием и выделение карбонильных

комплексов, содержащих щелочной металл.

Целью изобретения является повышение конверсии и селективности процесса.

Поставленная цель достигается способом получения этилена и пропилена путем конверсии CO и H₂ при температуре 320-350°C и атмосферном давлении в присутствии катализатора, содержащего додекакарбонил железа и гидроксид цезия, нанесенные на оксид алюминия, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Додекакарбонил железа	1,6-6,1
Гидроксид цезия	17,9-18,8
Оксид алюминия	Остальное

В качестве носителя используют активную оксид алюминия.

Пример 1. Приготовление катализатора 6,1% Fe₃(CO)₁₂ - 17,9% CsOH, на носителе - оксид алюминия.

В продукту аргон колбу наливают 20,0 мл метанола и добавляют при перемешивании 1,65 г CsOH в виде 2,9 г 56,4%-ного водного раствора. Затем в этот раствор добавляют 560 мг Fe₃(CO)₁₂, после растворения которого раствором пропитывают 7,0 г Al₂O₃ и сушат катализатор в токе аргона при 60°C. Получают катализатор следующего состава: Fe₃(CO)₁₂ 6,1 мас. %, CsOH 17,9 мас. %, Al₂O₃ 86,0 мас. %.

Примеры 2-4. Приготовление катализаторов: 1,6% Fe₃(CO)₁₂ - 18,8% CsOH/Al₂O₃ и 3,1% Fe₃(CO)₁₂ - 18,5% CsOH/Al₂O₃.

Приготовление аналогично примеру 1. Для этого берут 0,14 и 0,28 г Fe₃(CO)₁₂ и 2,9 и 2,9 г CsOH в виде 56,4%-ного водного раствора соответственно. Получают катализаторы состава: 1,6 мас. % Fe₃(CO)₁₂ - 18,8 мас. % CsOH; 3,1 мас. % Fe₃(CO)₁₂ - 18,5 мас. % CsOH, остальное носитель оксид алюминия.

Синтез олефинов ведут при атмосферном давлении в проточной установке при 320-350°C, объемной скорости 30 ч⁻¹ и соотношении CO:H₂=1:2.

Катализаторы предварительно обрабатывают смесь CO:H₂=1:2, поднимая температуру с 150 до 300°C в течение 2,5 ч.

Пример 5. Испытание катализаторов следующего состава: 1,6 - 6,1% Fe₃(CO)₁₂, 17,9 - 18,8% CsOH, на носителе - оксид алюминия.

В установку загружают 8,8-10,9 г катализатора, обрабатывают смесь CO:H₂=1:2, поднимая температуру с 150 до 300°C в течение 2,5 ч и испытывают при атмосферном давлении и объемной скорости 30 ч⁻¹ при соотношении CO:H₂=1:2 (результаты испытаний приведены в табл. 1).

Таблица 1

Состав активной фазы, мас. %		Конверсия CO, %	Состав продуктов, мас. %							
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆
Fe ₃ (CO) ₁₂	CsOH									
1,6	18,8	8,4	33,7	32,9	-	33,4	-	-	-	66,3
3,1*	18,5	20,8	28,7	32,9	5,8	32,6	-	-	-	65,5
6,1	17,9	8,3	26,6	38,3	-	35,1	-	-	-	73,4

* / T=340°C.

Пример 6. Испытание катализатора следующего состава: 6,1 мас. % Fe₃(CO)₁₂ - 17,9 мас. % CsOH/Al₂O₃.

Синтез ведут при атмосферном давлении в проточной установке при T 320 - 350°C (результаты испытаний приведены в табл. 2).

Таблица 2

Состав активной фазы, мас. %		Температура, °C	Конверсия CO, %	Состав продуктов, % вес.							
Fe ₃ (CO) ₁₂	CsOH			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
6,1	17,9	320	8,3	26,6	38,3	-	35,1	-	-	-	73,4
6,1	17,9	350	18,1	22,5	28,9	1,3	47,3	-	-	-	76,2

Результаты испытаний катализаторов (CO:H₂=1:2, объемная скорость

30 ч⁻¹; атмосферное давление) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав активной фазы, мас. %		Температура, °C	Конверсия CO, %	Состав продуктов, мас. %					
Fe ₃ (CO) ₁₂	CsOH			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆
1,2	16,5	320	1,0	58,7	29,4	-	11,9	-	41,3
6,7	20,7	320	1,4	76,3	13,6	1,3	8,6	0,2	22,2
		300	0,3	43,5	32,1	-	24,4	-	56,5
		320	1,0	27,9	37,5	3,0	31,6	-	69,1
3,4	10,2	350	1,6	28,6	35,1	1,6	32,3	2,4	67,4
		375	2,4	27,0	39,4	2,0	30,0	1,6	69,4
		400	3,2	31,4	33,5	6,2	26,9	2,0	60,4
		430	3,0	46,6	29,4	5,4	16,2	2,4	45,6

45

При использовании катализаторов с содержанием CsOH ниже 17,9 и выше 18,8% активность и селективность уменьшаются. При содержании CsOH 16,5% конверсия CO (K_{CO}) составляет 1,0%, а при 20,7% K_{CO}=1,4%, суммарное содержание олефиновых углеводородов 41,3-22,2 мас.%. Для катализаторов с содержанием Fe₃(CO)₁₂ ниже 1,6 наблюдаются аналогичные закономерности. При содержании Fe₃(CO)₁₂ выше 6,1 уменьшается селективность процесса, снижается суммарное содер-

жание олефинов C₂-C₃ в продуктах синтеза вследствие увеличения метанообразования.

Так, при 430°C суммарное содержание олефинов C₂-C₃ не превышает 45,6%. Поэтому температурный интервал 320-350°C наиболее оптимален для данных катализаторов.

Как видно из приведенных примеров, предложенный способ получения этилена и пропилена отличается повышенной селективностью в отношении обра-

зования олефинов C_2-C_3 по сравнению с известными. В продуктах синтеза отсутствуют углеводороды, содержащие более трех атомов углерода. В олефиновой фракции содержатся только олефины C_2-C_3 (содержание олефинов C_2-C_3 в продуктах синтеза достигает 76 мас.%). Таким образом, данный способ дает возможность получить узкую фракцию олефинов.

Конверсия CO достигает 8,3-20,8%

при атмосферном давлении, т.е. в 2-4 раза больше, чем у известного способа. Предложенная методика приготовления катализатора отличается рядом преимуществ по сравнению с известным способом. Катализатор прост и удобен в приготовлении, поскольку позволяет в широких пределах менять соотношение Fe:Cs и тем самым воздействовать на селективность и активность контактов.

Составитель Е. Горлов
 Редактор С. Лыжова Техред С. Ювжий Корректор И. Эрдейн

Заказ 9917/23 Тираж 384 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4