



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1353803 A1

(51) 4 C 10 K 3/02, B 01 D 53/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

ИЗВЕЩЕНИЕ

О ПЕРВОМ

О ПЕРВОМ

О ПЕРВОМ

- (21) 3732415/23-26  
(22) 26.04.84  
(46) 23.11.87. Бюл. № 43  
(72) Н.Я.Гордина, В.Б.Дельник,  
С.Ш.Кагна, М.Г.Кацнельсон,  
Ю.М.Левин, Е.И.Леенсон и Б.Г.Соколов  
(53) 66.074.3(088.8)  
(56) Семенова Т.А., Лейтес И.П.  
Очистка технологических газов.- М.:  
Химия, 1977, с. 433-443.  
(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СИНТЕЗ-ГАЗА ОТ  
МИКРОПРИМЕСЕЙ  
(57) Изобретение относится к спосо-  
бам очистки синтез-газа в области

нефтехимического синтеза. Целью изоб-  
ретения является увеличение степени  
очистки от микропримесей. Сущность  
изобретения состоит в том, что очист-  
ку синтез-газа от микропримесей осу-  
ществляют на промышленных медных ка-  
тализаторах при 140-240°C и давлении  
1-300 кгс/см<sup>2</sup>. Реакция гидроформили-  
рования олефинов на полностью очи-  
щенном от микропримесей синтез-газе  
идет быстро, т.е. без индукционного  
периода, в то время как на неочищен-  
ном синтез-газе она не проходит.  
1 табл.

(19) SU (11) 1353803 A1

Изобретение относится к способам очистки синтез-газов в области нефтехимического синтеза.

Целью изобретения является увеличение степени очистки от микропримесей.

**Пример 1.** Очистку синтез-газа, получаемого из каменноугольной смолы, следующего состава, об. %: CO 41,08; H<sub>2</sub> 51,51; CO<sub>2</sub> 2,22; O<sub>2</sub> 0,89; N<sub>2</sub> 2,89; CH<sub>4</sub> 1,41; неидентифицированные микропримеси в сумме не более 0,01, проводят в прямоточном цилиндрическом реакторе объемом 0,8 л. В реактор загружают 0,5 л катализатора НТК-1 состава, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,40; CuO 8,0; InO 50,00; MgO 1,8; MnO<sub>2</sub> 1,8; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25,0 и восстанавливают водородом по принятой методике. Очистку проводят при 180°C и давлении 200 кгс/см<sup>2</sup> с объемной подачей синтез-газа 200 ч<sup>-1</sup>. После очистки от микропримесей получают синтез-газ следующего состава, об. %: CO 41,17; H<sub>2</sub> 51,61; CO<sub>2</sub> 2,21; O<sub>2</sub> 0,91; N<sub>2</sub> 2,84; CH<sub>4</sub> 1,26.

Полученный синтез-газ испытывается в реакции гидроформилирования этилена. Для этого в автоклав с перемешивающим устройством (2800 об/мин) типа мешалки Вишневого загружают 152 г растворителя, 0,05 г дикобальттоктокарбонила, 35 г этилена и 102 дм<sup>3</sup> очищенного синтез-газа. Гидроформилирование этилена протекает при 180-200°C, давлении 250-300 кгс/см<sup>2</sup> за 3-5 мин. Выгружают 222 г продукта, содержащего 65,1 г пропаналя и пропанола. Конверсия этилена 98%, выход пропаналя и пропанола в сумме 93% на превращенный этилен, что свидетельствует о высокой реакционной способности очищенного синтеза-газа.

**Пример 2 (сравнительный).** Гидроформилирование этилена проводят на неочищенном синтез-газе, об. %: CO 41,08; H<sub>2</sub> 51,51; CO<sub>2</sub> 2,22; O<sub>2</sub> 0,89; N<sub>2</sub> 2,89; CH<sub>4</sub> 1,41, неидентифицированные микропримеси в сумме не более 0,01. В автоклав с перемешивающим устройством (2800 об/мин) типа мешалки Вишневого загружают 152 г растворителя, 0,05 г дикобальттоктокарбонила, 35 г этилена, 102 дм<sup>3</sup> неочищенного синтез-газа. При температуре 180-200°C и давлении 250-300 кгс/см<sup>2</sup> реакция не протекает в течение 60 мин.

**Пример 3.** Очистку синтез-газа проводят согласно примеру 1, однако в автоклав загружают 0,5 л катализатора НТК-2 состава, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,0; MgO 1,70; CuO 30,80; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,60; MnO<sub>2</sub> 1,70; InO 40,20 и восстанавливают водородом по принятой методике. Очистку проводят при 240°C и давлении 1 кгс/см<sup>2</sup> с объемной скоростью подачи синтез-газа 1000 ч<sup>-1</sup>.

Полученный синтез-газ испытывают в реакции гидроформилирования акрилонитрила. В автоклав загружают 135 г метанола, 17 г акрилонитрила и 0,5 г дикобальттоктокарбонила и 110 дм<sup>3</sup> очищенного синтез-газа. Гидроформилирование акрилонитрила протекает при 115-125°C за 15 мин. Выгружают 161 г продукта гидроформилирования акрилонитрила, содержащего 20,1 г β-цианпропионового альдегида. Конверсия акрилонитрила 97,4, а выход целевого продукта (β-цианпропионового альдегида) на превращенный акрилонитрил 77,6%.

**Пример 4 (сравнительный).** Гидроформилирование акрилонитрила проводят в условиях, аналогичных примеру 3, на неочищенном синтез-газе, аналогичном примеру 2. Реакция протекает в течение 45 мин.

**Пример 5.** Очистку синтез-газа проводят согласно примеру 1. Однако в реактор загружают 0,5 л катализатора ГТК-4 состава, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,60; CuO 54,00; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,0; InO 21,40 и восстанавливают водородом по известной методике. Очистку проводят при 200°C и давлении 100 кгс/см<sup>2</sup> с объемной подачей синтез-газа 3000 ч<sup>-1</sup>.

Полученный синтез-газ испытывают в реакции гидроформилирования пропилена. Для оценки качества очистки синтез-газа в автоклав загружают 120 г толуола, 80 г пропилена, 0,2 г дикобальттоктокарбонила и 100 дм<sup>3</sup> очищенного синтез-газа. Гидроформилирование пропилена протекает при 130°C, давлении 250-300 кгс/см<sup>2</sup> в течение 35 мин. Выгружают 249 г продукта гидроформилирования пропилена, содержащего 116,2 г масляных альдегидов и бутанолов. Конверсия пропилена 95%, а выход масляных альдегидов и бутиловых спиртов 90% на превращенный пропилен.

**Пример 6 (сравнительный).** Гидроформилирование пропилена прово-

дят в условиях примера 5 на неочищенном синтез-газе, аналогичном примеру 2. Реакция не протекает в течение 50 мин.

**Пример 7.** Очистку синтез-газа проводят согласно примеру 1, но в реактор загружают 0,5 л катализатора ВНХ-104 состава, мас. %: ВаО 3,0; СиО 80,0;  $Cr_2O_3$  12,0; InO 5,0 и восстанавливают водородом по известной методике. Очистку проводят при 160°C, давлении 250 кгс/см<sup>2</sup> с объемной подачей синтез-газа 3800-4100 ч<sup>-1</sup>. Полученный синтез-газ испытывают в реакции гидроформилирования  $\alpha$ -олефина нормального строения с числом атомов углерода в цепи, равным 18 (М.В. = 252 у.е.) - октадецен-1.

В автоклав по примеру 1 загружают 170 г октадецена-1, 0,3 г дикообальт-октокарбонила и 100 дм<sup>3</sup> очищенного синтез-газа. Гидроформилирование октадецена-1 протекает при 175°C, давлении 300 кгс/см<sup>2</sup> в течение 300 мин. Выгружают 190 г продукта гидроформилирования октадецена-1, содержащего 145 г альдегида C<sub>19</sub>. Конверсия октадецена-1 90%, а выход монодецилового альдегида нормального строения (C<sub>19</sub>) 85% на превращенный олефин.

**Пример 8 (сравнительный).** Гидроформилирование октадецена-1 проводят в условиях примера 7 на неочищенном синтез-газе, аналогичном примеру 2. Реакция не протекает в течение 100 мин.

**Пример 9.** Очистку синтез-газа проводят аналогично примеру 1, но в реактор загружают 0,5 л катализатора - медь на силикагеле состава, мас. %: СиО 11,0; SiO<sub>2</sub> 88,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5. Очистку проводят при 140°C и давлении 300 кгс/см<sup>2</sup> с объемной подачей синтез-газа 5000 ч<sup>-1</sup>. Полученный синтез-газ испытывают в реакции гидроформилирования этилена в условиях примера 1. Полученные результаты аналогичны примеру 1.

**Пример 10.** Очистку синтез-газа проводят согласно примеру 1, но в реактор загружают 0,5 л катализатора НТК-8 состава, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

31,1; СиО 42,5;  $Cr_2O_3$  14,5; InO 12,0. Параметры очистки, условия и результаты испытания очищенного синтез-газа аналогичны примеру 3.

**Пример 11.** Очистку синтез-газа проводят согласно примеру 1, но в реактор загружают 0,5 л катализатора ГИПХ-105 состава, мас. %: СиО 45;  $Cr_2O_3$  45,0; ВаО 10. Параметры очистки и условия испытания очищенного синтез-газа аналогичны примеру 5.

**Пример 12 (сравнительный).** Аналогично примеру 9, однако в качестве катализатора используют катализатор - медь на силикагеле следующего состава, мас. %: СиО 6,5; SiO<sub>2</sub> 93,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5. При использовании очищенного на этом катализаторе синтез-газа в реакции гидроформилирования этилена согласно примеру 1 наблюдают индукционный период реакции гидроформилирования 20 мин.

Из приведенных примеров видно, что реакция гидроформилирования с концентрацией катализатора 0,01-0,06 мас. % по кобальту на неочищенном синтез-газе не проходит, а на очищенном от микропримесей идет без индукционного периода.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Из таблицы видно, что очистку синтез-газа осуществляют на медьсодержащих катализаторах с добавками оксидов Al, Cr, In, Ва, Mg, Mn, Si, Fe, не образующих карбонильных соединений. Такие катализаторы улучшают очистку синтез-газа от микропримесей, дезактивирующих катализаторы гидроформилирования олефинов.

#### Формула изобретения

Способ очистки синтез-газа от микропримесей в присутствии катализатора при повышенной температуре и давлении, отличающийся тем, что, с целью увеличения реакционной способности синтез-газа в реакции гидроформилирования олефинов, очистку осуществляют в присутствии оксидных медных катализаторов при температуре 140-240°C и давлении 1-300 кгс/см<sup>2</sup>.

Опыт	Катализатор очистки	Компоненты катализатора, мас. %										Темпера- тура очистки, °C	Давление очистки, кгс/см <sup>2</sup>	Объемная подача газа, ч <sup>-1</sup>
		CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	MgO	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	НТК-1	8,0	13,40	50,00	1,8	1,8	25,0	-	-	-	-	180	200	2200
2.	НТК-2	30,80	7,00	40,20	1,70	1,70	18,60	-	-	-	-	240	1	1000
3	НТК-4	54,00	18,60	21,40	-	-	6,0	-	-	-	-	200	100	3000
4	НТК-8	42,5	31,0	12,0	-	-	14,5	-	-	-	-	240	1	1000
5	ВНХ-104*	80,0	-	5,0	-	-	12,0	3,0	-	-	-	160	250	4100
6	ГНЦХ-015	45,0	-	-	-	-	45,0	10,0	-	-	-	200	100	3000
7	Медь на силька- геле	11,0	-	-	-	-	-	-	-	38,5	0,5	140	300	5000

\* ВНИИнефтехим - 104.