



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 914544

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 03.03.80 (21) 2916311/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.03.82. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 25.03.82

(51) М. Кл.³

С 07 С 1/24
С 07 С 11/02

(53) УДК 547.313
(088.8)

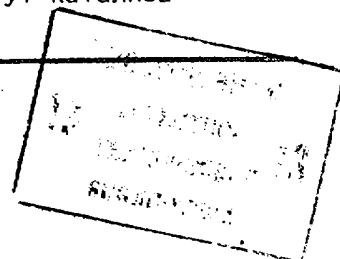
(72) Авторы
изобретения

К. Г. Ионе, В. Г. Степанов, Л. А. Вострикова
и А. А. Горячев.

(71) Заявитель

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа
Сибирского отделения АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ $C_2 - C_4$



1

Изобретение относится к способу получения олефинов $C_2 - C_4$ из ненефтяного сырья, а именно из продукта переработки углей - метанола. Олефины $C_2 - C_4$ являются важным сырьем для различных промышленных органических синтезов, например для синтеза полимеров и пластмасс.

Известен низкотемпературный способ получения олефинов дегидратацией спиртов, например изопропанола на цеолитах типа У. Исходным реагентом является спирт, полученный в результате нефтехимического синтеза [1].

Недостатком способа является то, что одновременно с процессом дегидратации спирта до олефина интенсивно развиваются вторичные превращения олефинов в реакциях перераспределения водорода. Последнее приводит к расходованию олефинов с образованием парафинов и кокса. Кроме того, развитие вторичных реакций превращения олефинов приводит к снижению их вы-

2

хода и быстрому отравлению катализатора.

В связи с сокращением запасов природных нефтей, становится важной разработка способов получения сырья для химических производств из других природных материалов, например углей. Методы переработки углей в метанол освоены в промышленном масштабе.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения олефинов путем контактирования метанола с цеолитным катализатором деалюминированным эрионитом, содержащим вес. %: SiO_2 86,5; Al_2O_3 9,0; Na - менее 0,01; Ca 0,01; Mg - менее 0,01; K 1,8. Согласно способу процесс проводят при 260-593°C, давлением 0,2-30 атм с объемной скоростью подачи сырья (по жидкости) 0,1-200 ч⁻¹ [2].

Недостатком способа является невысокий выход целевого продукта за счет низкой конверсии сырья, которая

составляет в зависимости от условий 9,6-80%.

Кроме того, приготовление катализатора связано с длительной обработкой его этилендиаминотетрауксусной кислотой (в течение 39 сут при 100°С).

Цель изобретения - увеличение выхода продукта за счет увеличения конверсии сырья.

Поставленная цель достигается согласно способу получения олефинов $C_2 - C_4$ путем контактирования метанола с декатионированным эрионитом состава $(0,004-0,02) Na_2O (0,15-0,21) K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (6,4-7,3) SiO_2$ и процесс проводят при 360-460°С, с объемной скоростью подачи метанола (по газу) $5,8 \cdot 10^1 - 5 \cdot 10^4 ч$.

Пример 1. В реактор, объемом 1,15 см³ загружается 0,03 г декатионированного эрионита следующего состава: $0,004 Na_2O \cdot 0,15 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,4 SiO_2$

Катализатор готовят следующим образом. 100 г цеолита - эрионита обрабатывают трижды раствором $0,1 NH_4Cl + NH_4OH$ с промежуточным прокаливанием между обработками при 450°С в течение 2 ч.

Реактор снабжен приводом для виброоживления слоя катализатора. Катализатор прогревают в токе гелия или азота при 450°С в течение 2-х часов, охлаждают в токе газа до 380°С и при этой температуре пропускают сырье со скоростью (по газу) $8 \cdot 10^3 ч^{-1}$. Конверсия сырья составляет 93%. Углеводородная фракция (состав в табл.2) составляет 77 мол.% от органических продуктов реакции, при этом 79,2% от нее составляют олефины $C_2 - C_4$ (табл.1).

Пример 2. Декатионированный эрионит состава $0,004 Na_2O \cdot 0,15 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,4 SiO_2$ загружается в реактор объемом 1,5 см³ в количестве 0,01 г. Испытания катализатора проводятся аналогично примеру 1. Температура реакции 380°С. Степень превращения метанола при объемной скорости подачи газообразного сырья равной $5 \cdot 10^4 ч$ составляет 82%. Углеводородная фракция (состав в табл.2) составляет 65 мол.% от органических продуктов реакции, при этом 72% от нее приходится на олефины $C_2 - C_4$.

Пример 3. Декатионированный эрионит состава $0,02 Na_2O \cdot 0,21 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7,3 SiO_2$ загружают в реактор объемом 1,5 см³ в количестве 0,03 г и испытывают аналогично примеру 1. Температура реакции 380°С. Степень превращения метанола при объемной скорости подачи газообразного сырья $2 \cdot 10^4 ч^{-1}$ составляет 94%. Углеводородная фракция составляет 66 мол.% от органических продуктов реакции, при этом 73% от нее приходится на олефины $C_2 - C_4$.

Пример 4. Декатионированный эрионит состава $0,004 Na_2O \cdot 0,15 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,4 SiO_2$ загружают в реактор объемом 1,5 см³ в количестве 0,01 г. Испытание катализатора проводят аналогично примеру 1. Температура осуществления процесса 360°С. Степень превращения метанола при объемной скорости подачи газообразного сырья $5 \cdot 10^4 ч^{-1}$ составляет 78%. Углеводородная фракция (состав в табл.2) составляет 65 мол.% от органических продуктов реакции, при этом 68% приходится на олефин $C_2 - C_4$.

Пример 5. Декатионированный эрионит состава $0,004 Na_2O \cdot 0,15 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,4 SiO_2$ испытывается аналогично примеру 1. Степень превращения метанола при объемной скорости подачи газообразного метанола $1,6 \cdot 10^3 ч^{-1}$ составляет 80%. Содержание углеводородов (состав в табл.2) в органических продуктах реакции 100%, из них 79,7% составляют олефины $C_2 - C_4$. Температура реакции 380°С.

Пример 6. Декатионированный эрионит, состава $0,02 Na_2O \cdot 0,21 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7,3 SiO_2$ испытывается при температуре реакции 420°С аналогично примеру 1. Степень превращения метанола при объемной скорости подачи газообразного метанола $5,8 \cdot 10^4 ч^{-1}$ составляет 100%. Содержание углеводородов (состав в табл.2) в органических продуктах реакции 100% из них 35% составляют олефины $C_2 - C_4$.

Пример 7. Декатионированный эрионит состава $0,02 Na_2O \cdot 0,21 K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7,3 SiO_2$ испытывается при температуре реакции 460°С аналогично примеру 1. Степень превращения метанола, при объемной скорости подачи газообразного метанола $7,7 \cdot 10^4 ч^{-1}$ составляет 100%. Содержание углеводородов (состав в табл.2) в ор-

Ганических продуктах реакции 100%,
из них 19,4 составляют олефины $C_2 - C_4$.

водородных продуктов превращения ме-
танола на декатионированном эрионите;
в табл.3 сведены результаты конвер-
сии метанола на декатионированном
эрионите.

В табл.1 показаны физические свой-
ства метанола; в табл.2 - состав угле-

Т а б л и ц а 1

Показатели	П р и м е р						
	1	2	3	4	5	6	7
Т° С	380	380	380	360	380	420	460
Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ (газ)	$8 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^1$	$7,7 \cdot 10$
Конверсия, %	93	82	94	78	80	100	100

Т а б л и ц а 2

Компоненты	Состав, мол. %						
	1	2	3	4	5	6	7
Метан	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,7	1,0
Этан	2,7	4,7	5,7	8,4	13,4	28,4	30,3
Этилен	12,9	14,6	14,8	24,5	59,5	16,1	7,1
Пропан	10,6	14,2	12,1	16,2	3,4	33,1	45,0
Пропилен	53,0	42,6	43,1	33,6	15,3	14,6	10,6
Бутаны	3,8	4,4	3,7	3,9	2,5	1,6	3,7
Бутилены	13,3	14,8	15,1	9,9	4,9	4,3	1,7
Пентаны	0,8	2,5	1,7	2,2	0,5	0,5	0,3
Пентены	2,5	1,7	3,1	0,9	0,4	0,7	0,2
C_{6+}	0,2	0,2	0,4	0,2	-	-	-
Всего оле- финов							
$C_2 - C_4$	79,2	72,0	73,0	68,0	79,7	35,0	19,4

Т а б л и ц а 3

При- мер	Катализатор	Температу- ра, °С	Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	Конвер- сия, %	Селек- тив- ность по оле- фином C ₂ - C ₄ мол. %	Выход оле- финов на пропу- щен- ный мета- нол, мол. %
1	Декатионированный эрионит 0,04 Na ₂ O · 0,15 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6,4 · SiO ₂	380	8 · 10 ³	93	79,2	73,5
2	Декатионированный эрионит 0,004 Na ₂ O · 0,15 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6,4 SiO ₂	380	5 · 10 ⁴	82	72	59
3	Декатионированный эрионит 0,02 Na ₂ O · 0,21 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 7,3 SiO ₂	380	2 · 10 ⁴	94	73	68,5
4	Декатионированный эрионит 0,004 Na ₂ O · 0,15 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6,4 SiO ₂	360	5 · 10 ⁴	78	68	53
5	Декатионированный эрионит 0,004 Na ₂ O · 0,15 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6,4 SiO ₂	380	1,6 · 10 ³	80	79,7	64
6	Декатионированный эрионит 0,02 Na ₂ O · 0,15 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 7,3 SiO ₂	420	5,8 · 10 ¹	100	35	35
7	Декатионированный эрионит 0,02 Na ₂ O · 0,15 K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 7,3 SiO ₂	460	7,7 · 10	100	19,4	19

Формула изобретения
Способ получения олефинов C₂- C₄ путем контактирования метанола с цеолитным катализатором - эрионитом при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, в качестве цеолитного катализатора используют декатионированный эрионит состава (0,004-0,02)Na₂O · x · (0,15-0,21)K₂O · Al₂O₃ · (6,4-7,3)SiO₂ и процесс проводят при 360-460°С

объемной скоростью подачи метанола (по газу) 5,8 · 10¹ - 5 · 10⁴ ч⁻¹.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Толчиева К. В. Хо Ши Тхоанг. Дегидратация изопропилового спирта на цеолитах различного состава. - "Кинетика и катализ", 1973, т.14, № 2, с. 399.

2. Патент США № 4062905, кл. 260-682, опублик. 1977 (прототип).

ВНИИПИ Заказ 1578/30 Тираж 448 Подписное

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