



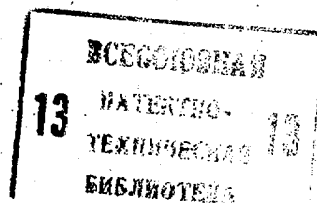
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1064865** **A**

3(51) С 07 С 31/08; С 07 С 29/15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2834356/23-04
(22) 23.10.79
(31) Р 2846148.5
(32) 24.10.78
(33) ФРГ
(46) 30.12.83, Бюл. № 48
(72) Эрнст Инго Леупольд,
Ханс-Йоахим Шмидт, Фридрих Вундер,
Ханс-Юрген Арпе и Хорст Хахенберг
(ФРГ)
(71) Хехст АГ (ФРГ)
(53) 547.262.07(088.8)
(56) 1. Патент США № 4111837,
кл. 252-430, опублик. 1978.
2. Заявка Франции № 2369234,
кл. С 07 С 31/00, опублик. 1978
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТАНОЛА
путем взаимодействия водорода и окиси
углерода при 200-375°C и давлении
20-200 атм в присутствии металл-
содержащего катализатора, отлича-
ющийся тем, что, с целью
повышения селективности процесса,
последний ведут в присутствии в ка-
честве катализатора родия на кремни-
евой кислоте, промотированного эле-
ментом, выбранным из группы: цирко-
ний, гафний, лантан, платина, хром,
ртуть, или смесью циркония с магнием.

(19) **SU** (11) **1064865** **A**

Изобретение относится к способу получения этанола, который может быть использован в качестве растворителя, из синтез-газа.

Известен способ получения этанола путем взаимодействия метанола с водородом и окисью углерода при 100-350°C, давлении 70-1050 атм в присутствии в качестве катализатора карбонила кобальта и сокатализатора металлического родия на носителе. Конверсия сырья 20-30%. Выход этанола 25-29% [1].

Недостатком способа является низкий выход целевого продукта (25-29%).

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения этанола путем взаимодействия водорода и окислов углерода при 150-400°C и давлении 20-250 атм в присутствии катализатора, содержащего более четырех металлов, выбранных из группы: медь, кобальт, металл (M) - хром, железо, ванадий, магний, металл (M') - щелочной металл, формулы $C_aCo_bM_cM'd$, где $a=0,1-1$, $b=0,1-1$, $c=0,2-1$, $d=0,001-0,2$, $a+b+c=0,5$. Селективность процесса до этанола 33,1-41%, производительность катализатора 0,104-0,341 г этанола с 1 г катализатора в час [2].

Недостатком способа является невысокая селективность процесса до этанола.

Цель изобретения - повышение селективности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения этанола путем взаимодействия водорода и окиси углерода при 200-375°C и давлении 20-200 атм в присутствии в качестве катализатора родия на кремниевой кислоте, промотированного элементом, выбранным из группы: цирконий, гафний, лантан, платина, хром, ртуть, или смесью циркония с магнием.

Состав реакционного продукта смещается в сторону образования этанола при одновременном повышении степени конверсии сырья, благодаря применению указанных элементов.

Наряду с этанолом в меньшей степени образуются также кислородсодержащие продукты с двумя атомами углерода: ацетальдегид, уксусная кислота, а также продукты, которые могут образовываться в последовательной реакции, например реакции этерификации, ацетализации или конденсации из других продуктов: этилацетат и диэтилацеталь ацетальдегида. Доля других кислородсодержащих продуктов с тремя или многими атомами углерода в молекуле очень незначительна и лежит в нормальных условиях ниже 5 мол.%. в пересчете на превращенную окись углерода. Остальная окись

углерода превращается, кроме названных продуктов с тремя и многими атомами углерода, в основном до метана и других газообразных углеводородов и в незначительной степени до двуокиси углерода.

При приготовлении катализатора для предлагаемого способа можно исходить из солей или комплексных соединений родия.

Пригодны, например, хлориды, бромиды и иодиды родия, а также двойные соли родия с галогенидами щелочных металлов таких, как дикалиевый трихлорродат.

В качестве дополнительных компонентов катализаторов в соответствии с изобретением на носитель наносят один из элементов: цирконий, гафний, лантан, платина, хром и ртуть в форме их солей или комплексных соединений.

Используют преимущественно цирконий, гафний, лантан, хром или ртуть, в особенности гафний, хром или ртуть. Пригодны простые неорганические и органические соли названных элементов такие, как хлориды, бромиды, нитраты, формиаты, ацетаты. Предпочтительно используют хлориды.

Для изготовления катализаторов носитель одновременно или последовательно пропитывают активными компонентами. При использовании солей трехвалентного родия предпочтительна последующая обработка пригодными восстановителями, такими, как водород, окись углерода, метанол. Это восстановление можно проводить в отдельном аппарате или в самом реакторе. В общем для этого пригодны температуры ниже 300°C. преимущественно, в интервале 100-275°C. Многократно целесообразно проводить восстановление газами, содержащими примеси инертных газов, например, азота, двуокиси углерода, благородных газов.

Можно также изготавливать носитель в присутствии активных компонентов, например, совместным осаждением активных компонентов с силикатами.

Способ предпочтительно проводят в газовой фазе. Для этого используют традиционные реакторы с неподвижным слоем катализатора, причем для лучшего отвода тепла предпочтительно насыпать небольшой слой катализатора. Пригодны также реакторы с подвижным слоем катализатора или псевдоожиженным слоем катализатора.

Превращение синтез-газа можно также проводить в присутствии твердого и высокодисперсного катализатора, суспендированного в инертных растворителях и/или продуктах реакции.

Способ осуществляется следующим образом.

Превращение проводят в аппарате с замкнутым циклом в газовой фазе, в котором после отделения конденсирующихся продуктов реакции непревращенную газовую смесь снова возвращают в реактор.

Этот вариант исполнения очень экономичен и дает возможность благодаря разбавлению свежего газа возвращающимся в цикл, содержащим мало водорода остаточным газом, поддерживать более высокую температуру реакции и, таким образом, ведет к более высокой степени превращения сырья.

Пример 1 (сравнительный). 40 г кремниевой кислоты с поверхностью по ВЕТ, равной $270 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $1,27 \text{ мл/г}$ и насыпным весом $0,4 \text{ кг/л}$ импрегнируют раствором $5,2 \text{ г RhCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ (38 мас.% родия) в 50 мл воды и сушат 1,5 ч при 80°C , 1,5 ч при 110°C и 1,5 ч при 150°C . Этот катализатор используют для опыта сравнения.

Для примеров 2-8 катализатор в зависимости от обстоятельств импрегнируют еще водным раствором (или спиртовым) следующих хлоридов в 50 мл растворителя и сушат 2 ч при 80°C и 2 ч при 150°C (см. табл.1).

Т а б л и ц а 1

Пример	Добавка	Содержание, г
2	ZrCl_4	3,4
3	LaCl_3	4,8
4	PtCl_4	4,9
5	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,2
6	HfCl_4	4,7
7	HgCl_2	7,9
8	$\text{ZrCl}_4 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,4+0,3

Затем катализаторы по примерам 2-8 нагревают в стеклянной колбе с обратным холодильником с 50 мл уксусной кислоты 5 ч при 100°C , 1,5 ч при 110°C , а затем 3 ч при 150°C и сушат 1 ч при 300°C в атмосфере азота.

Состав катализаторов приведен в табл.2.

Восстановление катализаторов для примеров 2-8 проводят в стеклянной проточной трубке благодаря пропусканию 30 л/ч водорода в течение 3 ч при $225-275^\circ\text{C}$ и нормальном давлении.

Т а б л и ц а 2

Пример	Хлорид родия	Промотор
2	8,2	7,2 ZrO_3
3	8,0	9,9 LaCl_3
4	8,0	10,0 PtCl_4
5	8,3	6,6 CrCl_3
6	8,0	9,7 HfCl_4
7	7,5	15,3 HgCl_2
8	7,6	$6,6\text{ZrCl}_4 + 0,04\text{MgCl}_2$

Остальную часть носителя составляет материал носителя (SiO_2).

Примеры 2-8. Аппаратура состоит из нагреваемой реакционной трубки с внутренним диаметром 16 мм и длиной 1 м, изготовленной из коррозионноустойчивой стали, с коаксиально установленной гильзой термометра с внешним диаметром 6 мм, последовательно подсоединенного конденсатора, приемника для конденсата и компрессора для возвращения части несконденсировавшегося газа в реактор (циркулирующий газ). Каждый раз реактор заполняют порцией 100 мл катализаторов по примерам 2-8. После продувки аппаратуры азотом прежде всего подают синтез-газ состава, об. %:

$\text{CO } 40, \text{ H}_2 40, \text{ CO}_2 1, \text{ N}_2 1$ (и незначительные количества других компонентов), устанавливают давление в 100 атм и реактор нагревают до 275°C .

Во время нагревания и при дальнейшем протекании процесса подводят 450 л/ч синтез-газа названного выше состава, через всасывающий патрубок компрессора - циркулирующий газ и вместе с ним пропускают через катализатор.

Выходящую из реактора смесь охлаждают в охлаждаемом рассолом конденсаторе до 5°C и сконденсировавшуюся часть собирают в приемнике. Несконденсировавшийся остаточный газ после примешивания свежего синтез-газа с помощью компрессора снова вводят в реактор.

Для поддержания на заданном уровне давления и отделения побочных продуктов часть остаточного газа сбрасывают через запорный вентиль в качестве отработанных газов. По этой методике проверяют катализаторы по примерам 2-8.

В табл.3 представлены время протекания процесса, степень превращения сырья до кислородсодержащих соединений C_2 , селективность до этанола, ацетальдегида, уксусной кислоты (мол.%). Незначительные количества образующегося этилацетата или ди-

этилацетата ацетальдегида пересчитываются в уксусную кислоту, этанол и ацетальдегид.

Пример 9. Катализатор по примеру 2 применяется при 200°C и давлении 200 атм при прочих равных условиях. Выход кислородсодержащих соединений с двумя атомами углерода

95 г/л.ч и 70 г/л.ч этанола. Селективность до этанола 68,6%.

Пример 10. Катализатор по примеру 2 применяют при 375°C и давлении 20 атм при прочих равных условиях. Выход кислородсодержащих соединений с двумя атомами углерода 60 г/л.ч, этанола 40 г/л.ч. Селективность до этанола 66,7%.

Т а б л и ц а 3

Пример	Катализатор	RZA, г/л.ч		Селективность до мол. %			
		C ₂ -O	EtOH	AcOH	AcH	EtOH	C ₂ O
1	Rh	52	31	17,2	6,4	24,4	48,0
2	Rh/Zr	390	343	4,1	1,8	70,1	76,0
3	Rh/La	380	318	7,0	4,0	67,5	78,5
4	Rh/Rt	350	320	3,2	3,4	75,0	80,6
5	Rh/Cr	390	351	5,4	3,5	68,1	77,0
6	Rh/Hf	360	311	6,4	2,2	66,4	75,0
7	Rh/Hg	375	340	4,0	2,5	74,5	81,0
8	Rh/Zr/Mg	475	420	4,8	2,8	69,9	77,5

Примечание: RZA - степень превращения сырья в кислородсодержащие соединения с двумя атомами углерода,
 AcOH - уксусная кислота,
 EtOH - этанол,
 AcH - ацетальдегид.

Редактор Н. Гришанова Составитель А. Евстигнеев Техред О. Неце Корректор М. Шароши
 Заказ 10367/61 Тираж 418 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