



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007136489/04, 24.02.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.02.2006(30) Конвенционный приоритет:
03.03.2005 JP 2005-058731
14.04.2005 JP 2005-117289

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2009

(45) Опубликовано: 20.09.2009 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 1338429 A, 21.11.1973. JP 59-0011430 A,
06.01.1984. JP 48-16482 B1, 22.05.1973. SU
1664786 A1, 23.07.1991.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 03.10.2007(86) Заявка РСТ:
JP 2006/303493 (24.02.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/093058 (08.09.2006)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ТАКАИ Тосихиро (JP),
КУБОТА Такеси (JP)

(73) Патентообладатель(и):

МИЦУИ КЕМИКАЛЗ, ИНК. (JP)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения олефинов реакцией метатезиса, в котором происходит взаимодействие гомологических или гетерологических олефинов с образованием олефинов другой структуры, где реакцию осуществляют при совместном присутствии газообразного водорода, а также в присутствии катализатора, содержащего, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из вольфрама и молибдена, и имеющего структуру катализатора, нанесенного на носитель -

диоксид кремния, и в присутствии, в дополнение к катализатору, соединения, содержащего, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из числа металлов группы Ia (щелочные металлы), группы IIa (щелочноземельные металлы), группы IIb и группы IIIa в качестве сокатализатора, где количество сокатализатора относительно катализатора составляет от 0,1 до 20 (масс.), а количество газообразного водорода для совместного присутствия с исходными материалами, загружаемыми в реактор, составляет, при определении количества

исходных материалов в расчете на газообразное состояние, 0,1-80 об.% относительно общего количества газа. Применение данного способа позволяет

получать олефины с существенными преимуществами в отношении безопасности, переработки и экономических параметров. 9 з.п. ф-лы, 16 табл.

RU 2 3 6 7 6 4 4 C 2

RU 2 3 6 7 6 4 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 6/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007136489/04, 24.02.2006**

(24) Effective date for property rights:
24.02.2006

(30) Priority:
03.03.2005 JP 2005-058731
14.04.2005 JP 2005-117289

(43) Application published: **10.04.2009**

(45) Date of publication: **20.09.2009 Bull. 26**

(85) Commencement of national phase: **03.10.2007**

(86) PCT application:
JP 2006/303493 (24.02.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/093058 (08.09.2006)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
TAKAI Tosikhiro (JP),
KUBOTA Takesi (JP)

(73) Proprietor(s):
MITsUI KEMIKALZ, INK. (JP)

(54) METHOD FOR OLEFINES PREPARATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of olefins preparation by metathesis reaction includes the interreaction of homological or heterological olefins with formation of olefins having other structure whereat the reaction is carried out in compresence of gaseous hydrogen and catalyst containing at least one element - metal selected from tungsten and molybdenum and having the structure of catalyst applied to carrier - silicon dioxide and in presence (in addition to catalyst) of the compound containing at least one element -metal selected from metals of the group Ia

(alkali metals), group IIa (alkali-earth metals), group IIb and group IIIa as cocatalyst with cocatalyst/catalyst mass ratio being in the range from 0.1 to 20 wt. The amount of gaseous hydrogen taken in compresence with starting materials loaded to reactor is 0.1-80% by volume of total gas amount (taking into account the gaseous state of starting materials).

EFFECT: method of olefins preparation possesses the significant safety, operation and economic advantages.

10 cl, 16 tbl, 14 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения олефинов реакцией метатезиса, при котором каталитическую реакционную способность улучшают, допуская совместное присутствие газообразного водорода.

Уровень техники

Реакция метатезиса, при которой гомологические или гетерологические олефины вводят во взаимодействие друг с другом с образованием олефинов с другими структурами, является весьма выгодной, так как реакция допускает взаимопревращение этилена, пропилена, бутена и т.п., которые получают с установок крекинга нефти в определенных соотношениях, так что можно достичь желательных изменений в структуре олефинов.

Реакцию метатезиса олефинов открыли в 1931 г. как протекающую при высокой температуре, а именно 725°C, без катализатора. Однако промышленную ценность реакции осознали только после того, как были разработаны катализаторы, содержащие оксид металла, такого как молибден, вольфрам, рений или подобный металл, нанесенные на носитель с большой площадью поверхности. Как первый пример реакции метатезиса с применением катализатора, Phillips Inc. в 1964 г. разработала способ получения этилена и 2-бутена реакцией метатезиса с использованием катализатора, содержащего оксид молибдена на носителе - γ -оксиде алюминия.

Реакция метатезиса является обратимой, и, следовательно, существует равновесный состав. Равновесный состав реакции получения пропилена из этилена и 2-бутена становится более выгодным при получении пропилена, когда температура является более низкой; поэтому изучали снижение температуры реакции путем улучшения катализатора. Среди прочего, Phillips Inc. разработала способ применения катализатора, содержащего оксид вольфрама, нанесенный на диоксид кремния, и сокатализатор - оксид магния, и в настоящее время способ доработан Lummus Global как способ получения пропилена.

В частности, в USP № 4575575 (патентный документ 1) или в Journal of Molecular Catalysis, Vol.28, p.117 (1985) (непатентный документ 1), сообщается, что когда реакцию метатезиса между этиленом и 2-бутеном осуществляют при 330°C с использованием аппарата с потоком через неподвижный слой только в присутствии катализатора - оксида вольфрама, нанесенного на диоксид кремния, конверсия бутена составляет только 31%, в то время как при использовании в сочетании с ним оксида магния как сокатализатора, конверсия возрастает до 67%.

Кроме того, в USP № 4754098 (патентный документ 2) сообщается, что при той же реакции метатезиса при 330°C, когда используют катализатор, содержащий оксид магния, нанесенный на γ -оксид алюминия, конверсия бутена возрастает до 75%. Также в USP № 4884760 (патентный документ 3) сообщается, что когда используют сокатализатор, содержащий оксид магния и гидроксид лития, нанесенные на γ -оксид алюминия, можно сохранить конверсию бутена 74% даже при значительно меньшей температуре - 270°C. В действительности требуется оборудование, такое как нагревательная печь и т.п., для того, чтобы достичь температуры реакции 270°C в промышленном способе, и желательно снизить температуру реакции до температуры, которой проще достичь нагреванием водяным паром, например, до примерно 200°C.

Кроме того, в качестве примера катализаторов низкотемпературных реакций можно упомянуть катализатор, содержащий оксид рения, нанесенный на γ -оксид алюминия, разработанный IFP (Institute Francais du Petrole). Такой катализатор

способен вести реакцию метатезиса при температуре реакции вблизи комнатной температуры, т.е. в условиях повышенного давления, с использованием сжиженной смеси этилена и 2-бутена в качестве исходного материала, как описано в USP № 4795734 (патентный документ 4). Однако сжиженное сырье и продукт реакции имеют низкую диффузионную способность в порах катализатора, и таким образом, активность катализатора значительно ухудшается по сравнению с газофазными реакциями. Кроме того, так как непрактично выдувать сжиженный газ из реактора при каждом проведении регенерации, для того чтобы регенерировать дезактивированный катализатор, создана система реактора с подвижным слоем в которой катализатор может непрерывно удаляться из нижней части системы реактора с неподвижным слоем и непрерывно регенерироваться. Однако такой способ также включает сложную установку и имеет проблемы безопасности в эксплуатации.

[Патентный документ 1] - USP № 4575575

[Патентный документ 2] - USP № 4754098

[Патентный документ 3] - USP № 4884760

[Патентный документ 4] - USP № 4795734

[Непатентный документ 1] - Journal of Molecular Catalysis, Vol.28, p.117 (1985)

Раскрытие изобретения

Целью настоящего изобретения является решение вышеказанных проблем, присущих обычно используемым в родственных областях техники способам, и, таким образом, изобретение относится к способу получения олефинов через реакцию метатезиса в практическом низкотемпературном интервале, в котором каталитическая активность улучшена за счет того, что допускается одновременное присутствие газообразного водорода.

Авторы настоящего изобретения провели интенсивные исследования для решения таких проблем, и в результате они нашли в отношении реакции метатезиса олефинов с использованием широко известного катализатора, содержащего элемент-металл, такой как вольфрам, молибден, рений или подобный, что реакцию метатезиса можно осуществлять так, чтобы она протекала в интервале практически низких температур при скорости реакции, достаточной для промышленного производства, используя с катализатором в качестве сокатализатора соединение, содержащее, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из числа металлов группы Ia (щелочные металлы), группы IIa (щелочноземельные металлы), группы IIb и группы IIIa, и позволяя сосуществование с исходными материалами для реакции газообразного водорода.

Конкретнее, в отношении взаимодействия этилена и 2-бутена, авторы изобретения нашли, что возможно снизить количество побочных продуктов, таких как пентен или гексен, которые образуются, кроме целевого пропилена, причем такой результат привел к осуществлению данного изобретения таким образом, что оно имеет промышленную ценность.

Иными словами, реализация настоящего изобретения относится к способу получения олефинов путем осуществления реакции метатезиса, при которой гомологические или гетерологические олефины вводят во взаимодействие друг с другом с образованием олефинов, имеющих другие структуры, с использованием катализатора, содержащего, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из числа вольфрама, молибдена, рения, ниобия, тантала, ванадия, рутения, родия, иридия, осмия и никеля, в котором используют в качестве сокатализатора соединение, содержащее, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из числа металлов группы Ia (щелочные металлы), группы IIa (щелочноземельные металлы), группы IIb и

группы Ша, вместе с газообразным водородом.

Согласно настоящему изобретению олефины можно получить реакцией метатезиса при низких температурах реакции, для которых не требуется специального оборудования, такого как нагревательная печь или тому подобное, и также в качестве исходного материала можно использовать бутен, содержащий бутадиен. Таким образом, олефины можно получить с существенными преимуществами в отношении безопасности, переработки и экономических параметров.

Наилучший способ осуществления изобретения

Катализатор реакции метатезиса, используемый в настоящем изобретении, содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из числа известных элементов металлов, таких как вольфрам, молибден, рений, ниобий, тантал, ванадий, рутений, родий, иридий, осмий и никель и т.п. Из их числа металлами с высокой активностью являются вольфрам, молибден и рений, и из них особенно предпочтителен вольфрам.

По структуре катализатор может представлять собой простое вещество в твердом состоянии, имеющее в своем составе оксид, сульфид или гидроксид или тому подобное соединение каждого металла, или может включать оксиды металлов, сульфиды, гидроксиды и т.п., нанесенные на неорганическое соединение с большой площадью поверхности, которое называют носителем. Катализатор, предпочтительно, находится в оксидной форме, с точки зрения применения в реакции, протекающей в неподвижном слое, причем дезактивированный катализатор можно регенерировать прокаливанием в воздушной среде.

Кроме того, так как кислотность носителя вызывает нежелательные побочные реакции, такие как олигомеризация олефинов и тому подобные, в качестве носителя можно использовать любой материал, не имеющий кислотности. В частности, предпочтителен носитель с площадью поверхности $10 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, и предпочтительные примеры такого носителя включают диоксид кремния, γ -оксид алюминия, оксид титана и подобные материалы, причем диоксид кремния выбирают как носитель, особенно подходящий с точки зрения наличия большой площади поверхности. В таком случае количество нанесенного материала относительно носителя может находиться, в расчете на оксид, в интервале 0,01%-50%, и в особенности, в интервале 0,1%-20%.

Способ нанесения оксида на носитель может быть любым способом, известным в технике. В случае нитрата или гидроксида металла, или вольфрама или молибдена или рения катализатор на носителе можно получить пропитыванием носителя водным раствором при условии использования в качестве исходных материалов поликислоты или аммониевой соли поликислоты, или аммониевой соли изополикислоты соответствующих металлов, или сушкой выпариванием и прокаливанием при температуре 300°C или большей в воздушной среде.

В качестве носителя можно использовать коммерчески доступные носители без модификации, но также можно получить носитель в виде оксида нейтрализацией соли соответствующего металла основанием известным способом и прокаливанием полученного гидроксида.

Когда носитель получают из соли соответствующего металла, можно также использовать способ соосаждения, в котором одновременно осуществляются синтез носителя и нанесение металла на носитель за счет одновременного присутствия соли металла, который становится катализатором.

Форма носителя специально не ограничивается, и можно использовать любую форму из числа сферической формы, цилиндрической формы, экструдата и

раздробленных частиц. Размер частиц также можно выбрать согласно размеру реактора в интервале от 0,01 мм до 100 мм.

Кроме того, для того, чтобы растворить соединение металла, такого как вольфрам, молибден, рений, ниобий, тантал, ванадий, рутений, родий, иридий, осмий или
5 подобного, в органическом растворителе, катализатор может представлять собой комплексный катализатор, в котором с катализатором связана органическая молекула, называемая лигандом. Кроме того, для того, чтобы облегчить регенерацию такого катализатора, комплексный катализатор может быть нанесен на носитель.

10 Сокатализатор, используемый в настоящем изобретении, содержит, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из числа металлов группы Ia (щелочные металлы), группы IIa (щелочноземельные металлы), группы IIb и группы IIIa, и в качестве конкретного вида элемента металла можно назвать литий, натрий, калий, цезий, магний, кальций, стронций, барий, цинк, иттрий и т.п.

15 В USP № 4575575, USP № 4754098 и USP № 4884760, которые все принадлежат Phillips Inc., описываются сокатализаторы, содержащие оксид магния, но оксид магния не является обязательной необходимой частью в настоящем изобретении, и литий, натрий и калий упоминаются как более предпочтительные в
20 аспекте активности.

Соединение металла, используемое в качестве сокатализатора, может представлять собой единичное вещество в твердом состоянии, имеющее состав оксида, гидроксида, нитрата, ацетата или тому подобный состав, или может содержать одно из таких
25 соединений металлов, содержащее соединение другого металла, т.е. составной оксид, такой как гидротальцит, когда соответствующие оксиды алюминия и магния образуют слоистое соединение или твердый раствор оксида алюминия и оксида магния. С другой стороны, сокатализатор может содержать оксиды, составные оксиды, гидроксиды, нитраты, ацетаты или подобные соединения указанных
30 металлов, нанесенные на неорганическое соединение с большой площадью поверхности, которое называют носителем.

Так как кислотность носителя вызывает нежелательные побочные реакции, такие как олигомеризация олефинов и подобные, для носителя можно использовать любой
35 материал, не имеющий кислотности даже после нанесения на него элементов металлов группы Ia (щелочные металлы), группы IIa (щелочноземельные металлы), группы IIb и группы IIIa. В частности, предпочтителен носитель с площадью поверхности 10 м²/г или более, и предпочтительные примеры такого носителя включают γ -оксид алюминия, оксид циркония, оксид титана и подобные материалы, причем оксид
40 магния, возможно использовать сам по себе как носитель ввиду наличия большой площади поверхности. В частности, ввиду химической устойчивости предпочтительным носителем является γ -оксид алюминия. Также предпочтительно использование γ -оксида алюминия и оксида магния в сочетании и использование
45 составного оксида алюминия и магния. В таком случае количество нанесенного на носитель металла относительно носителя может находиться, в расчете на оксид, в интервале 0,01-50%, и предпочтительнее, в интервале 0,1-20%.

Для носителя можно использовать коммерчески доступные носители без модификации, но также можно получить носитель в виде оксида обработкой
50 основанием соли соответствующего металла известным способом и прокаливанием полученного гидроксида.

Способ нанесения оксида, из числа вышеуказанных соединений металлов, на носитель может быть любым способом, известным в технике, и катализатор на

носителе можно получить пропитыванием носителя водным раствором нитрата или гидроксида металла или водной суспензией оксида или сушкой выпариванием и прокаливанием при температуре 300°C или большей в воздушной среде.

5 Когда носитель следует получить из соли соответствующего металла, можно также использовать способ соосаждения, когда одновременно осуществляются синтез носителя и нанесение металла на носитель за счет сосуществования с солью металла, которая становится катализатором.

10 Форма носителя особо не ограничивается, и можно использовать любую форму из числа сферической формы, цилиндрической формы, экструдата и раздробленных частиц. Размер частиц также можно выбрать согласно размеру реактора в интервале от 0,01 мм до 100 мм.

15 Кроме того, когда катализатор, содержащий элемент-металл, такой как вольфрам или тому подобный, нанесенный на носитель, и сокатализатор, содержащий элемент-металл, такой как натрий, магний или подобный, нанесенный на носитель, используют в сочетании, один вид носителя может одновременно нести элемент-металл, такой как вольфрам или подобный, и элемент-металл, такой как натрий, магний или подобный.

20 Количество сокатализатора относительно катализатора может составлять любое количество от 0,1 до 20 (мас.), но когда количество исключительно мало, эффект добавления водорода не обнаруживается, в то время как, когда количество слишком большое, доля катализатора снижается, причем снижается активность относительно добавленных количеств катализатора и сокатализатора. Таким образом, это не является предпочтительным. Кроме того, когда аппарат с потоком над
25 фиксированным слоем следует заполнять катализатором, как описано в Journal of Molecular Catalysis, Vol.28, p.117 (1985), катализатор и сокатализаторы могут быть физически смешаны и загружены, или сокатализатор и катализатор можно загружать по отдельности через боковые фланцы в направлении подачи сырья. Также следует
30 упомянуть о способе объединения вышеуказанных материалов.

Водород, добавляемый в реакционную смесь, как правило, подается непрерывно в газовой фазе, но способ подачи специально не ограничивается. Водород можно
35 подавать периодически, так что сначала водород добавляют в начале реакции, подачу в реакционную смесь временно прекращают, и через определенный промежуток времени водород подают снова, или, в случае жидкофазной реакции, водород можно растворить в растворителе и подавать. В повторном цикле процесса можно подавать водород, удаленный из верхней части колонны вместе с низкокипящей фракцией. По
40 меньшей мере, даже если водород, используемый для регенерации катализатора, вводят в реактор как остаточный водород после продувки азотом, эффект добавления водорода можно наблюдать на самой начальной стадии, но активность может быть существенно снижена, поскольку нет дополнительной подачи водорода, причем в конечном счете результаты реакции становятся такими же, как в случае, когда
45 водород не добавляют. Таким образом, нельзя ожидать длительного эффекта, который получают за счет настоящего изобретения.

Давление добавляемого водорода, как правило, равно давлению в реакторе, но его можно соответствующим образом изменять согласно способу подачи водорода.

50 Количество добавляемого водорода составляет, когда расчет для исходных материалов, подаваемых в реактор, производят на газ, 0,1-80 об.%, предпочтительно, 0,2-50 об.%, от общего количества газа. Когда количество водорода меньше нижней границы интервала, эффект добавления может не проявиться, в то

время как, когда количество водорода слишком большое, парциальное давление исходных олефинов может снизиться, или одновременно может происходить реакция гидрирования олефинов. Таким образом, это не является предпочтительным.

5 Строение олефина, используемого в реакции метатезиса согласно изобретению, специально не ограничивается, но в случае использования с целью улучшения олефинового баланса в установках крекинга нефти реакцию метатезиса применяют к
низшим олефинам. Примеры олефинов, которые можно использовать в качестве
исходного материала, и олефинов, которые можно получить, включают пропилен из
10 этилена и 2-бутена, пропилен и 1-бутен из этилена и 2-пентена, пропилен и 1-пентен из
этилена и 2-гексена, пропилен и изобутен из этилена и 2-метил-2-бутена, пропилен и
3-метил-1-бутен из этилена и 4-метил-1-пентена, и т.п. Кроме того, так как реакция
является обратимой, также эффективны обратные реакции приведенных примеров
реакций.

15 Указанные исходные материалы для реакции, предпочтительно, состоят только из олефинов, но также могут содержать алканы, такие как метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентан, гексан и т.п. Кроме того, в любых количествах могут содержаться терминальные (с концевыми двойными связями) олефины, такие как 1-бутен,
20 1-пентен, 1-гексен и т.п., поскольку они изомеризуются до внутренних (с внутренними двойными связями) олефинов основными сокатализаторами. Изобутен, сосуществующий в случае получения пропилена из этилена и 2-бутена, взаимодействует с полученным пропиленом с образованием 2-метил-2-бутена и, таким образом, является нежелательным с точки зрения выхода. Однако так как изобутен не
25 оказывает вредного действия на реакцию саму по себе, он может содержаться в любом количестве.

Активность катализатора метатезиса, используемого в изобретении, заметно уменьшается в присутствии влаги, диоксида углерода, меркаптосоединений, спиртов и
30 карбонильных соединений так же, как и в известном уровне техники, следовательно, примеси в исходных материалах необходимо удалять. Способ удаления примесей может представлять собой любой известный способ, такой как перегонка, адсорбция, экстракция, промывание и т.п.

35 Когда изобретение осуществляют с использованием в качестве исходных материалов двух или большего числа олефинов, количества используемых олефинов относительно друг друга (массовое соотношение) специально не ограничивается, но когда одним из олефинов является этилен, желательнее использовать этилен в избытке. Например, в случае реакции получения пропилена из этилена и 2-бутена доля этилена
40 относительно 2-бутена составляет, предпочтительно, 0,1-50, предпочтительнее, примерно 0,5-5. Когда доля этилена мала, дополнительно происходит реакция между бутеном и бутеном, в то время как, когда доля этилена слишком велика, возрастает расход энергии, требуемой для удаления непрореагировавшего этилена, и нужно было бы увеличивать размер реактора. Когда используют два или большее число олефинов,
45 олефин в большей пропорции можно добавлять весь одновременно, или его можно добавлять по частям через загрузочное окно, предусмотренное в реакторе в промежуточном положении, в дополнение к входу реактора.

В изобретении температура реакции также особо не ограничивается, но
50 предпочтительно, температура находится в интервале 100-500°C, предпочтительнее, в интервале 130-350°C. Когда температура реакции слишком низкая, скорость реакции снижается, и падает эффективность производства продукта реакции. С другой стороны, когда температура реакции слишком высокая, происходят нежелательные

побочные реакции, повышающие количество побочных продуктов или отравляющие катализатор, и, следовательно, это не экономично.

5 Реакцию можно осуществлять в любом состоянии - при пониженном давлении, повышенном давлении и атмосферном давлении. С точки зрения эффективности реакции (эффективности реакции на единицу объема) желательно осуществлять реакцию при избыточно низком давлении. Типично предпочтительное давление находится в интервале 0,1-200 атмосфер, предпочтительнее, в интервале 0,5-100 атмосфер. Конечно, изобретение не ограничивается указанными интервалами
10 давления.

При осуществлении изобретения количество используемого катализатора специально не ограничивается. Однако, например, в случае, когда реакцию осуществляют с использованием аппарата с потоком над неподвижным слоем, величина, полученная делением количества исходных материалов, подаваемых в час
15 (по массе), на массу только катализатора, содержащего вольфрам или подобный металл, не включая сокатализатор, иными словами, выраженная как WHSV, предпочтительно, находится в интервале 1-2000/час, и предпочтительнее, в интервале 2-1000/час. Когда WHSV слишком низкая, целевой получаемый олефин вызывает последующую реакцию метатезиса, за счет чего образуются нежелательные
20 побочные продукты, в то время как когда WHSV слишком высокая, нельзя получить достаточную конверсию при реакции.

Когда следует осуществить изобретение, также возможно осуществление реакции в условиях разбавления путем добавления растворителя или газа, инертных в
25 отношении катализатора и реагентов в реакционной системе. Конкретно, в качестве разбавителя можно использовать вышеуказанные алканы, такие как метан, этан, пропан, бутан и т.п., или инертные газы, такие как азот, гелий и т.п.

Когда изобретение следует осуществить, его осуществляют любым из способов -
30 периодическим способом, полунепрерывным способом и способом в непрерывном потоке. Кроме того, реакцию также можно осуществить в любой фазе - жидкой фазе, газовой фазе и газожидкостной смешанной фазе. Предпочтительно рекомендуется осуществлять реакцию в газовой фазе с точки зрения эффективности реакции. Тип заполнения катализатором, который можно использовать, включает различные типы,
35 такие как фиксированный слой, псевдооживленный слой, суспендированный слой, ступенчатый (staged) фиксированный слой и т.п., и реакцию можно осуществлять по любому типу.

По завершении реакции продукты реакции можно отделить и извлечь из
40 катализаторов и т.п. известным способом разделения. Целевой продукт - олефины выделяют из реакционной смеси известным способом, таким как перегонка, экстракция, адсорбция или подобным, а непрореагировавшие исходные материалы можно извлечь и использовать повторно, возвращая в реакционную систему.

Когда изобретение следует осуществить, желательно использовать катализатор и
45 сокатализатор после их дегидратации известными способами. В случае типа реакции с неподвижным слоем катализатор и сокатализатор можно выдержать в реакторе при температуре 300°C или выше в течение 10 минут или дольше, подавая в это время в реактор поток инертного газа, такого как азот, гелий или подобного. В особенности,
50 когда металл, содержащийся в катализаторе, представляет собой вольфрам или молибден, после выдержки катализатора и сокатализатора в реакторе катализатор можно подвергнуть восстановлению в потоке восстанавливающего газа, такого как монооксид углерода или водород, при температуре 300°C или выше в течение 10

минут или более, и затем обработке в потоке инертного газа в течение 10 минут или более, и катализатор можно выдержать при предварительно установленной температуре. Так как реакция по настоящему изобретению характеризуется допущением одновременного присутствия с водородом, то когда для восстановления катализатора используют водород, используемый водород может оставаться в реакторе.

Когда активность катализатора через некоторый промежуток времени снижается, катализатор можно регенерировать с целью восстановления каталитической активности. Как правило, олефин, адсорбированный на катализаторе, вытесняют азотом, и катализатор окисляют воздухом или воздухом, разбавленным азотом, при температуре 300°C или выше. Когда металл представляет собой вольфрам или молибден, катализатор после окисления можно подвергнуть восстановлению восстанавливающим газом, таким как водород или монооксид углерода, и можно использовать повторно.

Для того чтобы сохранить выработку олефинов, можно установить параллельно два или три реактора, и по типу кольцевого маршрута, согласно которому когда один из реакторов находится на стадии регенерации, другой один или другие два реактора работают на осуществление реакции метатезиса, которую можно выбрать. Кроме того, когда имеются три реактора, два реактора можно соединить в ряд для снижения флуктуации в производительности. Когда реакцию осуществляют по типу реакции в потоке с псевдооживленным слоем или по типу реакции в подвижном слое, весь катализатор или его часть непрерывно или периодически удаляют из реактора, и соответствующее количество катализатора может поступать для поддержания активности на определенном уровне. В случае периодической или непрерывной реакции с суспендированным слоем катализатор также отделяют и извлекают и, при необходимости, регенерируют для того, чтобы использовать снова.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Растворяют 0,83 г метавольфрамата аммония (Sigma-Aldrich Corporate) в 100 мл дистиллированной воды и суспендируют в полученном растворе 5 г силикагеля Q-10, доступного от Fuji Silysia Chemical Ltd. (площадь поверхности 300 м²/г, объем пор 1 мл/г и размер 150-500 мкм) при перемешивании при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем воду выпаривают в выпарном аппарате. Полученное белое твердое вещество прокаливают в воздушной среде при 550°C в течение 6 часов. Полученный катализатор называют WQ-10. Смешивают физическим способом 2 г WQ-10 и 3,5 г гидротальцита (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Kyowaad 500, 500 мкм) и загружают в реактор, изготовленный SUS, с наружным диаметром 12 мм и длиной 40 см, при этом верхняя и донная части реактора заполнены шариками из α-оксида алюминия. Подготовленный реактор используют как колонну для очистки бутена. Затем 0,1 г WQ-10 и 0,3 г гидротальцита смешивают физическим способом и загружают в центральную часть реактора, изготовленного SUS, с наружным диаметром 10 мм и длиной 30 см, при этом верхняя и донная части реактора заполнены шариками из α-оксида алюминия. Подготовленный таким образом реактор используют в качестве собственно реактора.

В верхнюю часть реактора подают газообразный азот при давлении окружающей среды со скоростью 50 мл/мин, и газ, выходящей из донной части реактора, перемещают в колонну для очистки бутена от донной части к верхней, в то время как температуры реактора и колонны для очистки бутена повышают до 550°C и

поддерживают в течение 1 часа. Затем подают газовую смесь, полученную добавлением 50 мл/мин водорода при давлении окружающей среды к газообразному азоту со скоростью 50 мл/мин при давлении окружающей среды, при той же температуре в течение 30 минут. Вновь подавая азот при 50 мл/мин при давлении окружающей среды, колонну для очистки бутена охлаждают до 50°C, а реактор охлаждают до 250°C.

Транс-2-бутен (чистота 99%, Takachiho Chemical Industrial Co., Ltd.), перегнанный перед применением над γ -оксидом алюминия (Sumitomo Chemical Co., Ltd., NKHD-32), подают в колонну для очистки бутена от донной части при давлении окружающей среды со скоростью 2,3 мл/мин. Очищенный транс-2-бутен, полученный из верхней части, объединяют с этиленом, который подают при давлении окружающей среды со скоростью 6,1 мл/мин и водородом, который подают при давлении окружающей среды со скоростью 20 мл/мин, и смесь подают в реактор сверху в газовой фазе. Газовую смесь, полученную из донной части реактора, оперативно анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего транс-2-бутена, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена в то же время составляет 97%, и кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,085. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 2

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что количество газообразного водорода при давлении окружающей среды, поступающего в реактор, составляет 5 мл/мин. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена в то же время составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0094. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 3

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что количество водорода при давлении окружающей среды, поступающего в реактор, составляет 2 мл/мин. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0063. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 4

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что устанавливают температуру реактора 200°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0032.

Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

5

Таблица 1 Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием WQ-10 и гидротальцита					
Пример	Температура реакции, °С	Объемная скорость водорода, мл/мин	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/ пропилен
1	250	20	75	97	0,085
2	250	5	75	98	0,0094
3	250	2	75	98	0,0063
4	200	2	75	98	0,0032

10

Пример 5

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что сокатализатор, загружаемый в реактор, заменяют на оксид магния (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Kyowamg 150, после прямого прессования отсортирован по размерам 150-500 мкм). Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 78%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,011. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

15

20

Пример 6

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что устанавливают температуру реактора 200°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 78%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0069. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

25

30

Пример 7

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что сокатализатор, загружаемый в реактор, заменяют на оксид кальция (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., после прямого прессования отсортирован по размерам 150-500 мкм). Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 78%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,020.

35

40

Пример 8

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 7, за исключением того, что устанавливают температуру реактора 200°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 76%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0093.

45

50

Пример 9

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что сокатализатор, загружаемый в реактор, заменяют на оксид иттрия

(отсортированный по размерам 150-500 мкм после прокаливания при 550°C осадка, полученного добавлением нитрата иттрия к водному аммиаку, и прямого прессования). Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 77%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0024. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 10

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что сокатализатор, загружаемый в реактор, заменяют на оксид цинка (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., после прямого прессования отсортирован по размерам 150-500 мкм), и также устанавливают температуру реактора 200°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 32%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 90%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0013.

Таблица 2

Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием WQ-10 и различных сокатализаторов

Пример	Температура реакции, °C	Вид сокатализатора	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/пропилен
5	250	Оксид магния	78	98	0,011
6	200	Оксид магния	78	98	0,0069
7	250	Оксид кальция	78	98	0,020
8	200	Оксид кальция	76	98	0,0093
9	250	Оксид иттрия	77	98	0,0024
10	200	Оксид цинка	32	90	0,0013

Пример 11

Суспендируют 3 г γ -оксида алюминия (Sumitomo Chemical Co., Ltd., NKHD-32, площадь поверхности 250 м²/г) в растворе 0,40 г гидроксида кальция (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре при перемешивании в течение 30 минут, и воду выпаривают в выпарном аппарате. Полученное белое твердое вещество прокаливают в воздушной среде при 550°C в течение 6 часов. Смешивают физическим способом 0,3 г полученного CaO, нанесенного на γ -оксид алюминия, с 0,1 г WQ-10, и смесь загружают в центральную часть реактора, изготовленного SUS, с наружным диаметром 10 мм и длиной 30 см, причем верхняя и донная части реактора заполнены шариками из α -оксида алюминия. Подготовленный таким образом реактор используют в качестве реактора.

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют реактор, описанный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 74%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 97%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0018. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 12

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что количество гидроксида кальция, нанесенного на γ -оксид алюминия, составляет 0,2 г, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 77%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 97%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0025. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 13

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что количество гидроксида кальция, нанесенного на γ -оксид алюминия, составляет 0,1 г, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 96%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0022. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 14

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ -оксид алюминия, представляет собой нитрат магния (0,55 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 5, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 16%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 87%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0036. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 15

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ -оксид алюминия, представляет собой нитрат цинка (0,35 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 66%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 94%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0016. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 16

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединения, нанесенные на γ -оксид алюминия, представляют собой нитрат цинка (0,35 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) и гидроксид натрия (0,38 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4,

за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 76%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 95%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0021. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 17

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ -оксид алюминия, представляет собой гидроксид натрия (0,076 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0033.

Пример 18

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ -оксид алюминия, представляет собой гидроксид натрия (0,038 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 76%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 97%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0001. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пр.	Соединение, нанесенное на оксид алюминия	Масса, используемая для нанесения (*), г	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/пропилен
11	Гидроксид кальция	0,4	74	97	0,0018
12	Гидроксид кальция	0,2	77	97	0,0025
13	Гидроксид кальция	0,1	75	96	0,0022
14	Нитрат магния	0,55	16	87	0,0036
15	Нитрат цинка	0,35	66	94	0,0016
16	Нитрат цинка и гидроксид натрия	0,35 и 0,038 соответственно	76	95	0,0021
17	Гидроксид натрия	0,076	75	98	0,0033
18	Гидроксид натрия	0,038	76	97	0,0010

(*) Используемое количество на 3 г оксида алюминия

Пример 19

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 18, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 200°C, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 78%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое

количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00081. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 20

5 Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 18, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 175°C, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого
10 через 3 часа после начала реакции, составляет 74%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 97%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00053. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 21

15 Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 18, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 150°C, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого
20 через 1 час после начала реакции, составляет 30%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 92%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0029.

Пример 22

25 Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ -оксид алюминия, представляет собой гидроксид натрия (0,019 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же
30 образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 78%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и
35 отношение пропан/пропилен составляет 0,0067. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 23

40 Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 19, за исключением того, что вместо γ -оксида алюминия используют гидроксид циркония, который получают, добавляя нитрат циркония к водному аммиаку, промывая полученный гидроксид циркония в состоянии геля водой и затем высушивая его при 110°C, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что в качестве сокатализатора используют Na_2O , нанесенный на полученный оксид
45 циркония. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 78%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и
50 отношение пропан/пропилен составляет 0,0045. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 24

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 23, за исключением

того, что устанавливают температуру реакции 175°C, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 58%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 94%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0015.

10 Таблица 4
Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием WQ-10 и сокатализаторов, содержащих Na₂O, нанесенный на различные носители

Пр.	Темп. реакции, °C	Тип носителя	Масса NaOH, используемая для носителя (*), г	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/пропилен
19	200	Оксид алюминия	0,038	78	98	0,00081
20	175	Оксид алюминия	0,038	74	97	0,00053
21	150	Оксид алюминия	0,038	30	92	0,0029
22	200	Оксид алюминия	0,019	78	98	0,0067
23	200	Оксид циркония	0,038	78	98	0,0045
24	175	Оксид циркония	0,038	58	94	0,0015

(*) Используемое количество на 3 г носителя

Пример 25

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ-оксид алюминия, представляет собой нитрат калия (0,064 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 76%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0020. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 26

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 25, за исключением того, что количество соединения, нанесенное на γ-оксид алюминия, составляет 0,128 г, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 77%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 96%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00057. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 27

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 11, за исключением того, что соединение, нанесенное на γ-оксид алюминия, представляет собой нитрат цезия (0,041 г, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 76%. Селективность по пропилену

относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00095. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 28

Получают сокатализатор таким же образом, как в примере 27, за исключением того, что количество соединения, нанесенное на γ -оксид алюминия, составляет 0,082 г, и реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используют сокатализатор, полученный выше. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 97%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0013. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример	Соединение, нанесенное на оксид алюминия	Масса, используемая для нанесения (*), г	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/пропилен
25	Нитрат калия	0,064	76	98	0,0020
26	Нитрат калия	0,128	77	96	0,00057
27	Нитрат цезия	0,041	76	98	0,00095
28	Нитрат цезия	0,082	75	97	0,0013

(*). Используемое количество на 3 г носителя

Пример 29

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 4, за исключением того, что используемый исходный материал транс-2-бутен заменяют на 1-бутен (Takachico Chemical Industrial Co., Ltd., чистота 99,5%). Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 76%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0041. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример	Бутен, используемый в качестве исходного материала	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/пропилен
4	транс-2-Бутен	75	98	0,0032
29	1-Бутен	76	98	0,0041

Пример 30

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 75%. Селективность по пропилену относительно бутена в то же время составляет 98%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, образуется пропан наряду с пропиленом, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0063. Через 3 часа после начала реакции подачу водорода прекращают, и

продолжают реакцию в таких условиях. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после прекращения подачи водорода, снижается до 48%.

Далее, конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 5 часов после прекращения подачи водорода, остается на уровне 48%. Подачу водорода в реактор возобновляют, и реакцию продолжают. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после возобновления подачи водорода, улучшается до уровня 72%. Далее, конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 8 часов после возобновления подачи водорода, составляет 74%.

Таблица 7
Испытание с отключением подачи водорода при 250°C

Пример	Время отбора образца	Конверсия бутена, %
3	Через 3 часа после начала реакции	75
30	Через 3 часа после начала реакции	75
	Через 4 часа после начала реакции (1 час после прекращения подачи водорода)	48
	Через 8 часов после начала реакции (5 часов после прекращения подачи водорода)	48
	Через 11 часов после начала реакции (3 часа после возобновления подачи водорода)	72
	Через 16 часов после начала реакции (8 часов после возобновления подачи водорода)	74

Пример 31

Растворяют 0,49 г метамolibдата аммония (Sigma-Aldrich Corporate) в 100 мл дистиллированной воды, и суспендируют в полученном растворе 5 г силикагеля Q-15, доступного от Fuji Silysia Chemical, Ltd. (площадь поверхности 200 м²/г, объем пор 1 мл/г, и размер 150-500 мкм) при перемешивании при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем воду выпаривают в выпарном аппарате. Полученное белое твердое вещество прокаливают в воздушной среде при 550°C в течение 6 часов. Полученный катализатор называют MoQ-10. Смешивают физическим способом 2 г MoQ-10 и 3,5 г гидротальцита (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Kyowaad 500, 500 мкм) и загружают в реактор, изготовленный SUS, с наружным диаметром 12 мм и длиной 40 см, при этом верхняя донная части реактора заполнены шариками из α-оксида алюминия. Подготовленный реактор используют как колонну для очистки бутена. Затем 0,1 г MoQ-10 и 0,3 г гидротальцита смешивают физическим способом и загружают в центральную часть реактора, изготовленного SUS, с наружным диаметром 10 мм и длиной 30 см, при этом верхняя и донная части реактора заполнены шариками из α-оксида алюминия. Подготовленный реактор используют как реактор.

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 3, за исключением того, что устанавливают температуру реактора 300°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 47%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 89%, и, кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,015.

Пример 32

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 31, за исключением того, что устанавливают температуру реактора 350°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 53%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 90%, и,

кроме того, образуется небольшое количество пентена. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0014.

5

Таблица 8 Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием MoQ-10 и гидротальцита				
Пример	Температура реакции, °С	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/ пропилен
31	300	47	89	0,015
32	350	53	90	0,0014

Пример 33

10

Как в примере 1, 0,6 г WQ-10 и 2,4 г гидротальцита смешивают физическим способом и загружают в реактор, изготовленный SUS, с наружным диаметром 18 мм и длиной 400 мм. Верхнюю и донную части реактора заполняют шариками из α -оксида алюминия, и такой реактор используют в качестве реактора. В верхнюю часть реактора подают газообразный азот при давлении окружающей среды со скоростью 100 мл/мин, и газ, выходящей из донной части реактора, подают в колонну для очистки бутена от донной части к верхней. Температуры реактора и колонны для очистки бутена повышают до 500°C и поддерживают в течение 1 часа. Затем подают водород со скоростью 100 мл/мин при давлении окружающей среды при той же температуре в течение 120 минут. Подавая 50 мл/мин азота при давлении окружающей среды и 50 мл/мин водорода при давлении окружающей среды, колонну для очистки бутена охлаждают до 50°C, и охлаждают реактор до 200°C.

15

20

25

30

35

40

Жидкий транс-2-бутен (чистота 99%, Takachiho Chemical Industrial Co., Ltd.), перегнаный перед применением над γ -оксидом алюминия (Sumitomo Chemical Co., Ltd., NKHD-32), подают в колонну для очистки бутена из донной части со скоростью 0,10 мл/мин с использованием плунжерного насоса. Очищенный жидкий транс-2-бутен, полученный из верхней части, объединяют с этиленом, сжатым до 3,5 МПа, и поступающим со скоростью 64,5 мл/мин, и водородом, сжатым до 3,5 МПа, и поступающим со скоростью 7 мл/мин, и смесь после пропускания через слой, предварительно нагретый до 200°C, подают в реактор сверху в газовой фазе. Газовую смесь, полученную из донной части реактора, приводят к давлению окружающей среды, пропуская через регулятор давления «до себя», и оперативно анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 10 часов после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего транс-2-бутена, составляет 71%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 90%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,01. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

45

Пример 34

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 33, за исключением того, что устанавливают температуру реактора 175°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 10 часов после начала реакции, составляет 61%. Селективность по пропилену составляет 92%, и кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,01. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

50

Пример 35

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 33, за исключением того, что жидкий транс-2-бутен объединяют с этиленом, сжатым до 1,0 МПа, и водородом, сжатым до 1,0 МПа. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 10 часов после начала реакции, составляет 71%. Селективность по пропилену составляет 91%, и, кроме того, образуются пентен и гекен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0026. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 36

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 33, за исключением того, что жидкий транс-2-бутен объединяют с этиленом, сжатым до 0,5 МПа, и водородом, сжатым до 0,5 МПа. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 10 часов после начала реакции, составляет 72%. Селективность по пропилену составляет 92%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0012. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Таблица 9
Реакция синтеза пропилена, осуществленная при различном давлении с использованием WQ-10 и гидротальцита

Пример	Температура реакции, °С	Реактивное давление (манометрическое давление), МПа	Конверсия бутена, %	Селективность по пропилену, %	Пропан/пропилен
33	200	3,5	71	90	0,010
34	175	3,5	61	92	0,010
35	200	1,0	71	91	0,0026
36	200	0,5	72	92	0,0012

Пример 37

Суспендируют 15 г γ -оксида алюминия (Sumitomo Chemical Co., Ltd., NKHD-32, площадь поверхности 250 м²/г) в растворе 0,08 г гидроксида натрия (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) в 500 мл дистиллированной воды при комнатной температуре при перемешивании в течение 30 минут, и воду выпаривают в выпарном аппарате. Полученное белое твердое вещество прокалывают в воздушной среде при 550°С в течение 6 часов. Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 33, за исключением того, что вместо гидротальцита используют 2,4 г полученного твердого вещества, и устанавливают температуру реакции 175°С. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 10 часов после начала реакции, составляет 69%. Селективность по пропилену составляет 94%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,0066. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Таблица 10
Реакция синтеза пропилена, осуществленная с применением давления с использованием WQ-10 и Na₂O на носителе гидроксида алюминия

Пример	Температура реакции	Реактивное давление (манометрическое давление)	Конверсия бутена	Селективность по пропилену	Пропан/пропилен
37	175°С	3,5 МПа	69%	94%	0,0066

Пример 38

Смешивают физическим способом 0,1 г WQ-10 и 0,5 г гидротальцита, описанного в примере 1, и загружают в центральную часть реактора, изготовленного SUS, с наружным диаметром 10 мм и длиной 30 см, в котором в верхнюю и нижнюю части загружены шарики α -гидроксида алюминия. Подготовленный реактор используют в качестве собственно реактора. С другой стороны, смешивают физическим способом 2 г WQ-10 и 3,5 г гидротальцита (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Kyowaad 500, 500 мкм) и загружают в реактор, изготовленный SUS, с наружным диаметром 12 мм и длиной 40 см, в котором в верхнюю и нижнюю части загружены шарики α -гидроксида алюминия. Подготовленный реактор используют в качестве колонны для очистки бутена. В верхнюю часть реактора подают газообразный азот при давлении окружающей среды со скоростью 50 мл/мин, и газ, выходящий из донной части реактора, подают в колонну для очистки бутена, от донной части к верхней. Температуры реактора и колонны для очистки бутена повышают до 550°C и поддерживают в течение 1 часа. Затем подают газовую смесь, полученную добавлением водорода при 50 мл/мин при давлении окружающей среды к 50 мл/мин азоту при давлении окружающей среды, при той же температуре в течение 30 минут. Подавая 50 мл/мин азота при давлении окружающей среды, колонну для очистки бутена охлаждают до 50°C и охлаждают реактор до 200°C.

Газообразный 1-бутен (чистота 99%, содержит 230 ч/млн 1,3-бутадиена, Takachiho Chemical Industrial Co., Ltd.), перегнанный перед применением над γ -оксидом алюминия (Sumitomo Chemical Co., Ltd., NKHD-32), подают в колонну для очистки бутена из донной части при давлении окружающей среды со скоростью 8 мл/мин. Концентрация 1,3-бутадиена в очищенном 1-бутене, полученном из верхней части, равна 0 ч/млн. Полученный 1-бутен, не содержащий бутадиена, объединяют с этиленом, который подают при давлении окружающей среды со скоростью 12 мл/мин, и водородом, который подают при давлении окружающей среды со скоростью 1 мл/мин, и смесь подают в реактор сверху в газовой фазе. Газовую смесь, полученную из донной части реактора, оперативно анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 2 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 17,5%. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00022.

Пример 39

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 38, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 225°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 69%. Селективность по пропилену составляет 94%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00047. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 40

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 38, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 250°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием

общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 69%. Селективность по пропилену составляет 94%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00040. Реакцию осуществляют еще в течение 12 часов, но уменьшения конверсии не наблюдают.

Пример 41

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 38, за исключением того, что адсорбент в колонне для очистки бутена заменяют на γ -оксид алюминия. 1-бутен, поступающий в реактор на этот раз, содержит 230 ч/млн 1,3-бутадиена. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 21%.

Пример 42

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 41, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 225°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 70%. Селективность по пропилену составляет 94%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00036.

Пример 43

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 41, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 250°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 70%. Селективность по пропилену составляет 94%, и кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах.

Таблица 11

Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием исходного материала, содержащего 230 ч/млн бутадиена, и с использованием WQ-10 и гидротальцита

Пример	Температура реакции, °C	Концентрация бутадиена в 1-бутене, поступающем в реактор, ч/млн	Конверсия бутена, %
38	200	0	71
39	225	0	69
40	250	0	69
41	200	230	21
42	225	230	70
43	250	230	70

Пример 44

Реакцию осуществляют при 200°C таким же образом, как в примере 38, за исключением того, что катализатор, загружаемый в реактор, заменяют на 0,1 г WQ-10 и 0,5 г Na_2O на носителе γ -оксиде алюминия, полученного в примере 18. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 69%. Селективность по пропилену составляет 93%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется

пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00021.

Пример 45

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 44, за исключением того, что адсорбент в колонне для очистки бутена заменяют на γ -оксид алюминия. 1-бутен, поступающий в реактор на этот раз, содержит 230 ч/млн 1,3-бутадиена. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 69%.

Селективность по пропилену составляет 93%, и, кроме того, образуются пентен и гексен в небольших количествах. Кроме того, наряду с пропиленом образуется пропан, и отношение пропан/пропилен составляет 0,00019.

Таблица 12

Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием исходного материала, содержащего 230 ч/млн бутадиена, и с использованием WQ-10 и Na_2O на носителе γ -оксиде алюминия

Пример	Температура реакции	Концентрация бутадиена в 1-бутене, поступающем в реактор	Конверсия бутена
44	200°C	0	69%
45	200°C	230 ч/млн	69%

Пример 46

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 41, за исключением того, что реакцию осуществляют при 250°C с использованием исходного материала, содержащего 1,3-бутадиен, смешанный в соотношении 2 г на 200 г 1-бутена. 1-бутен, поступающий в реактор на этот раз, содержит 1,04% 1,3-бутадиена. В расчете на композицию, взятую на анализ через 10 часов после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 67%.

Пример 47

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 46, за исключением того, что реакцию осуществляют при 275°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 5 часов после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 68%.

Пример 48

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 46, за исключением того, что реакцию осуществляют при 300°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 68%.

Пример 49

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 44, за исключением того, что реакцию осуществляют при 250°C с использованием исходного материала, содержащего 1,3-бутадиен, смешанный в соотношении 2 г на 200 г 1-бутена. 1-бутен, поступающий в реактор на этот раз, содержит 1,04% 1,3-бутадиена. В расчете на композицию, взятую на анализ через 20 часов после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 58%. На этот раз образование пропана не подтверждается.

Пример 50

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 49, за исключением того, что реакцию осуществляют при 275°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 15 часов после начала реакции, когда достигается максимальная активность, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 68%. На этот раз образование пропана не подтверждается.

Пример 51

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 49, за исключением того, что реакцию осуществляют при 300°C. В расчете на композицию, взятую на анализ через 2 часа после начала реакции, когда достигается максимальная активность, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 68%. На этот раз образование пропана не подтверждается.

Таблица 13

Реакция синтеза пропилена с использованием бутена, содержащего 1,04% 1,3-бутадиена

Пример	Катализатор	Температура реакции, °C	Конверсия бутена, %
46	WQ-10+ гидротальцит	250	67
47		275	68
48		300	68
49	WQ-10+Na ₂ O на носителе γ-оксиде алюминия	250	68
50		275	68
51		300	69

Пример 52

Колонну для очистки бутена подготавливают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что последовательно, начиная со дна колонны для очистки бутена, загружают 2 г WQ-10 и затем 3,5 г гидротальцита (Kyowa Chemical Industry Co., Kyowaad 500, 500 мкм). Затем подготавливают реактор таким же образом, за исключением того, что катализатор, загружаемый в реактор, заменяют - смесь WQ-10 и гидротальцита на смесь WQ-10 и Na₂O/оксид магния, который получают суспендированием 15 г оксида магния и 80 мг гидроксида натрия в 200 мл водного раствора, сушкой выпариванием и прокаливанием (550°C × 8 часов). Затем в реактор сверху подают газообразный азот при давлении окружающей среды со скоростью 50 мл/мин, и газ, выходящей из донной части реактора, подают в колонну для очистки бутена от донной части к верхней. Температуры реактора и колонны для очистки бутена повышают до 550°C и поддерживают в течение 1 часа. Затем подают газовую смесь, полученную добавлением водорода при 50 мл/мин при давлении окружающей среды к 50 мл/мин азоту при давлении окружающей среды, при той же температуре в течение 30 минут. Подавая снова 50 мл/мин азота при давлении окружающей среды, колонну для очистки бутена охлаждают до 150°C, и охлаждают реактор до 175°C.

Газообразный 1-бутен (чистота 99%, Takachiho Chemical Industrial Co., Ltd.), перегнаный перед применением над γ-оксидом алюминия (Sumitomo Chemical Co., Ltd., NKND-32), подают в колонну для очистки бутена в донную часть при давлении окружающей среды со скоростью 12 мл/мин. Очищенный 1-бутен, полученный из верхней части, объединяют с этиленом, который подают при давлении окружающей среды со скоростью 18 мл/мин, и водородом, который подают при давлении окружающей среды со скоростью 1,5 мл/мин, и смесь подают в реактор сверху в газовой фазе. Газовую смесь, полученную из донной части реактора, оперативно

анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 40%.

Пример 53

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 52, за исключением того, что катализатор, загружаемый в реактор заменяют - смесь WQ-10 и гидротальцита на смесь WQ-10 и Na₂O/гидротальцит, полученный суспендированием 15 г

гидротальцита (Kyowa Chemical Industry Co., Kyowaad 500) и 80 мг гидроксида натрия в 200 мл водного раствора, сушкой выпариванием до твердого состояния и прокаливанием (550°C × 8 часов). Газовую смесь, полученную из донной части реактора, оперативно анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 52%.

Пример 54

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 52, за исключением того, что катализатор, загружаемый в реактор заменяют - смесь WQ-10 и гидротальцита на смесь WQ-10 и Na₂O/(оксид алюминия)•(оксид магния), полученный

суспендированием 15 г твердого раствора (оксид алюминия)•(оксид магния) (Kyowa Chemical Industry Co., Kyowaad 2000) и 40 мг гидроксида натрия в 200 мл водного раствора, сушкой выпариванием до твердого состояния и прокаливанием (550°C × 8 часов). Газовую смесь, полученную из донной части реактора, оперативно анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 58%.

Пример 55

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 52, за исключением того, что катализатор, загружаемый в реактор заменяют - смесь WQ-10 и гидротальцита на смесь WQ-10 и K₂O/(оксид алюминия)•(оксид магния), полученный

суспендированием 15 г твердого раствора (оксид алюминия)•(оксид магния) (Kyowa Chemical Industry Co., Kyowaad 2000) и 40 мг нитрата калия в 200 мл водного раствора, сушкой выпариванием до твердого состояния и прокаливанием (550°C × 8 часов).

Газовую смесь, полученную из донной части реактора, оперативно анализируют методом газовой хроматографии. В расчете на композицию, взятую на анализ через 3 часа после начала реакции, конверсия бутена, вычисленная вычитанием общего количества транс-2-бутена, цис-2-бутена и 1-бутена в газовой смеси на выходе из количества поступившего 1-бутена, составляет 62%.

Таблица 14

Реакция синтеза пропилена, осуществленная при 175°C с использованием различных сокатализаторов

Пример	Вид носителя сокатализатора	Вид нанесенного металла в сокатализаторе (количество определено из введенной массы)	Конверсия бутена, %
52	Оксид магния (Kyowamag 150)	Оксид натрия (0,5%)	40
53	Гидротальцит (Kyowaad 500)	Оксид натрия (0,5%)	52
54	Твердый раствор (оксид магния)•(оксид алюминия) (Kyowaad 2000)	Оксид натрия (0,25%)	58
55	Твердый раствор (оксид магния)•(оксид алюминия) (Kyowaad 2000)	Оксид калия (0,125%)	62

Сравнительный пример 1

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 1, и
5 затем, не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и транс-2-бутен с такими же скоростями, какие используют в примере 1. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 49%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 91%, и,
10 кроме того, образуются небольшое количество пентена.

Сравнительный пример 2

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 4, и
15 затем, не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и транс-2-бутен с такими же скоростями, какие используют в примере 1. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 1%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 89%, и,
20 кроме того, образуются небольшое количество пентена.

Сравнительный пример 3

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в
сравнительном примере 2, и затем, не подавая в реактор водород, загружают в
реактор этилен и транс-2-бутен с такими же скоростями, какие используют в
25 примере 1, и осуществляют операцию так же, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 300°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 3 часа после начала реакции, составляет 74%. Селективность по пропилену относительно бутена на этот раз составляет 95%, и, кроме того,
30 образуются небольшое количество пентена.

Сравнительный пример 4

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 31,
и затем, не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и транс-2-бутен с
35 такими же скоростями, какие используют в примере 1. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 8%.

Сравнительный пример 5

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с
40 такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 32, и затем, не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и транс-2-бутен с такими же скоростями, какие используют в примере 1. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 22%.

Сравнительный пример 6

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с
45 такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 33, и затем при объемной скорости потока азота 100 мл/мин охлаждают колонну для очистки бутена до 50°C, и охлаждают реактор до 200°C. Не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и транс-2-бутен с такими же скоростями, какие
50 используют в примере 34. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 10 часов после начала реакции, составляет 7,8%.

Сравнительный пример 7

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 33, и затем при объемной скорости потока азота 100 мл/мин охлаждают колонну для очистки бутена до 50°C, и охлаждают реактор до 250°C. Не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и транс-2-бутен с такими же скоростями, какие используют в примере 34. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 71%.

Таблица 15

Реакция синтеза пропилена, осуществленная без сосуществования водорода с исходным материалом

Сравн. пример	Название катализатора	Вид катализатора	Температура реакции, °С	Давление	Конверсия бутена, %
1	WQ-10	Гидротальцит	250	Окружающей среды	49
2	Такое же, как указанное выше	Такой же, как указанный выше	200	Такое же, как указанное выше	1
3	Такое же, как указанное выше	Такой же, как указанный выше	300	Такое же, как указанное выше	74
4	MoQ-15	Такой же, как указанный выше	300	Такое же, как указанное выше	8
5	Такое же, как указанное выше	Такой же, как указанный выше	350	Такое же, как указанное выше	22
6	WQ-10	Такой же, как указанный выше	200	3,5 МПа	7,8
7	Такое же, как указанное выше	Такой же, как указанный выше	250	Такое же, как указанное выше	71

Сравнительный пример 8

Предварительную обработку, восстановление и продувку азотом осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 38, и затем при объемной скорости потока азота 100 мл/мин охлаждают колонну для очистки бутена до 50°C, и охлаждают реактор до 275°C. Не подавая в реактор водород, загружают в реактор этилен и 1-бутен с такими же скоростями, какие используют в примере 38. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 44%.

Сравнительный пример 9

Реакцию осуществляют таким же образом, как в сравнительном примере 8, не допуская присутствия водорода в реакторе, за исключением того, что адсорбент в колонне для очистки бутена заменяют на γ -оксид алюминия. 1-бутен, поступающий в реактор на этот раз, содержит 230 ч/млн бутадиена. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 38%. Через 5 часов после начала реакции наблюдают значительное отравление катализатора.

Сравнительный пример 10

Реакцию осуществляют таким же образом, как в сравнительном примере 8, не допуская присутствия водорода в реакторе, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 300°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 61%.

Сравнительный пример 11

Реакцию осуществляют таким же образом, как в сравнительном примере 9, не допуская присутствия водорода в реакторе, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 300°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 47%. Через 5 часов после начала реакции наблюдают значительное отравление катализатора.

Сравнительный пример 12

Реакцию осуществляют таким же образом, как в примере 46, с использованием в качестве исходного материала бутена, содержащего 1,04% бутадиена, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 300°C и не подают водород в реактор. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 17%.

Сравнительный пример 13

Реакцию осуществляют таким же образом, как в сравнительном примере 12, без подачи водорода в реактор, за исключением того, что устанавливают температуру реакции 350°C. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 68%. Иными словами, когда используют исходный материал, содержащий 1,04% бутадиена, трудно получить конверсию, превышающую 60%, если температуру реакции не повысят до 350°C, как показано в данном сравнительном примере, в то время как с исходным материалом, не содержащим бутадиен, конверсии 61% достигают при 300°C, как показано в сравнительном примере 10.

Таблица 16

Реакция синтеза пропилена, осуществленная с использованием исходного материала, содержащего бутадиен, и с использованием WQ-10 и гидротальцита

Сравнительный пример	Температура реакции, °C	Концентрация бутадиена в 1-бутене, поступающем в реактор	Конверсия бутена, %
8	275	0	44
9	275	230 ч/млн	38
10	300	0	61
11	300	230 ч/млн	47
12	300	1,04%	17
13	350	1,04%	68

Ссылочный пример 1

Предварительную обработку и восстановление осуществляют с такими же реактором и колонной для очистки бутена, какие используют в примере 1, и когда осуществляют продувку азотом, используют газовую смесь азот/водород=1/1 вместо азота для охлаждения реактора и колонны для очистки бутена до предварительно установленной температуры, и, не подавая в реактор водород, этилен и транс-2-бутен подают в реактор с теми же скоростями, какие используют в примере 1. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 1 час после начала реакции, составляет 75%. Конверсия бутена, полученная анализом газа на выходе, взятого через 5 часов после начала реакции, составляет 48%. Далее реакцию продолжают еще в течение 12 часов, но изменения в конверсии не наблюдают.

Как таковую, реакцию метатезиса можно осуществить при более низких температурах по сравнению с широко известными реакциями, допуская сосуществование водорода с исходными материалами в реакционной смеси. Кроме того, можно достичь достаточных скоростей реакции даже при низких давлениях без особой потребности в высоком давлении как в случае реакций, осуществляемых обычными способами. Кроме того, даже когда в качестве исходного материала используют бутен, содержащий бутадиен, изобретение отличается тем, что отравление катализатора происходит в меньшей степени по сравнению со случаем обычных катализаторов метатезиса. Как другая особенность, существует чувствительность к улучшению реакционной активности путем подачи водорода. Иными словами, когда подачу водорода временно прерывают и возобновляют позднее, эффект улучшения

активности путем подачи водорода восстанавливается. Такое поведение может внести существенный вклад в стабильность операции в промышленном производстве. Кроме того, как правило, когда допускают сосуществование олефинов и водорода, может возникнуть опасение в связи с побочными реакциями образования парафинов; однако, в отличие от такого предположения, побочное образование парафинов меньше, и в особенности, когда используют сокатализатор оксид натрия на оксидноалюминиевом носителе, побочное образование парафинов можно уменьшить до значительной степени.

Формула изобретения

1. Способ получения олефинов реакцией метатезиса, в котором происходит взаимодействие гомологических или гетерологических олефинов с образованием олефинов другой структуры, где реакцию осуществляют при совместном присутствии газообразного водорода, а также в присутствии катализатора, содержащего, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из вольфрама и молибдена, и имеющего структуру катализатора, нанесенного на носитель - диоксид кремния, и в присутствии, в дополнение к катализатору, соединения, содержащего, по меньшей мере, один элемент-металл, выбранный из числа металлов группы Ia (щелочные металлы), группы IIa (щелочноземельные металлы), группы IIb и группы IIIa в качестве сокатализатора, где количество сокатализатора относительно катализатора составляет от 0,1 до 20, а количество газообразного водорода для совместного присутствия с исходными материалами, загружаемыми в реактор, составляет, при определении количества исходных материалов в расчете на газообразное состояние, 0,1-80 об.% относительно общего количества газа.

2. Способ получения олефинов по п.1, где, по меньшей мере, один из металлов, содержащихся в сокатализаторе, представляет собой литий, натрий, калий, магний, кальций, иттрий или цинк.

3. Способ получения олефинов по п.1, где сокатализатор представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из оксида магния, оксида кальция, оксида иттрия, оксида цинка, гидротальцита и твердого раствора оксида алюминия и оксида магния.

4. Способ получения олефинов по п.2, где сокатализатор представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из оксида магния, оксида кальция, оксида иттрия, оксида цинка, гидротальцита и твердого раствора оксида алюминия и оксида магния.

5. Способ получения олефинов по п.2, где, по меньшей мере, один из металлов, содержащихся в сокатализаторе, представляет собой литий, натрий или калий.

6. Способ получения олефинов по любому из пп.1-5, где сокатализатор имеет структуру сокатализатора, нанесенного на носитель.

7. Способ получения олефинов по п.6, где носителем для сокатализатора является оксид алюминия или оксид циркония.

8. Способ получения олефинов по любому из пп.1-5, где получают пропилен взаимодействием этилена с н-бутеном.

9. Способ получения олефинов по п.6, где получают пропилен взаимодействием этилена с н-бутеном.

10. Способ получения олефинов по п.7, где получают пропилен взаимодействием этилена с н-бутеном.