



(51) МПК
C07C 19/03 (2006.01)
C07C 17/154 (2006.01)
C07C 1/26 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013111924/04, 18.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 18.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.03.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2451005 C1, 20.05.2012 . SU 1483870 A1, 27.06.2000 . RU 2394805 C2, 20.07.2010 . RU 2008115140 A, 27.10.2009 . WO 2010062427 A2, 03.06.2010 . JP 07206726 A, 08.08.1995

Адрес для переписки:

117519, Москва, ул. Красного Маяка, 8, корп. 2,
 кв. 340, Богдановой Е.С.

(72) Автор(ы):

Трегер Юрий Анисимович (RU),
 Розанов Вячеслав Николаевич (RU),
 Трусов Лев Ильич (RU),
 Мурашова Ольга Петровна (RU),
 Яськова Вера Яковлевна (RU),
 Силина Ирина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "Научно-исследовательский инженерный
 центр "Синтез" (ООО НИИЦ "Синтез") (RU),
 Ассоциация делового сотрудничества в
 области передовых комплексных технологий
 "АСПЕКТ" (RU)

(54) СПОСОБ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу каталитического окислительного хлорирования метана в полочном адиабатическом реакторе при давлении 1-10 ата в присутствии катализатора, содержащего на пористом носителе с удельной поверхностью 1-60 м²/г смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3 в количестве 3-30 мас.% от массы носителя и распределенного на каждой полке реактора на 30% выше предыдущей. Способ характеризуется

тем, что в полочный адиабатический реактор по ходу реакционного газа на каждую полку адиабатического реактора загружают двухслойный катализатор в виде равных по объему слоев, первый слой катализатора содержит смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3, а второй слой катализатора - смесь хлоридов меди и калия в мольном соотношении 1:1. При использовании настоящего способа конверсия хлористого водорода остается стабильной. 1 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 19/03 (2006.01)*C07C 17/154* (2006.01)*C07C 1/26* (2006.01)*C07C 11/04* (2006.01)*C07C 11/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013111924/04, 18.03.2013**(24) Effective date for property rights:
18.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: **18.03.2013**(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

Mail address:

**117519, Moskva, ul. Krasnogo Majaka, 8, korp. 2,
kv. 340, Bogdanovoj E.S.**

(72) Inventor(s):

**Treger Jurij Anisimovich (RU),
Rozanov Vjacheslav Nikolaevich (RU),
Trusov Lev Il'ich (RU),
Murashova Ol'ga Petrovna (RU),
Jas'kova Vera Jakovlevna (RU),
Silina Irina Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Nauchno-issledovatel'skij inzhenernyj tsentr
"Sintez" (OOO NIITs "Sintez") (RU),
Assotsiatsija delovogo sotrudnichestva v oblasti
peredovykh kompleksnykh tekhnologij
"ASPEKT" (RU)****(54) METHOD OF CATALYTIC METHANE OXYCHLORINATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of catalytic methane oxychlorination in a deck-type adiabatic reactor under pressure of 1-10 atm in presence of a catalyst, which contains on a porous carrier with a specific surface of 1-60 m²/g a mixture of copper, potassium and lanthanum chlorides in a molar ratio of 1:1:0.3 in an amount of 3-30 wt % of the carrier weight and distributed on each reactor deck by 30% higher than the previous one. The two-layered catalyst in the

form of equal in volume layers is loaded into the deck-type adiabatic reactor by a flow of reaction gas on each deck of the adiabatic reactor, the first layer of the catalyst contains a mixture of copper, potassium and lanthanum chlorides in a molar ratio of 1:1:0.3, and the second layer of the catalyst - a mixture of copper and potassium chlorides in a molar ratio of 1:1.

EFFECT: conversion of hydrogen chloride remains stable when the claimed method is applied.

1 ex, 1 tbl

Изобретение относится к способу каталитической переработки метана из природного газа с получением низших олефинов, преимущественно этилена, через промежуточный синтез хлористого метила методом окислительного хлорирования метана и последующего каталитического пиролиза хлористого метила. В данном процессе каталитическое окислительное хлорирование метана с получением хлористого метила является одной из основных стадий получения низших олефинов.

Известен способ каталитического хлорирования метана, включающий пропускание исходной газовой реакционной смеси, содержащей, по меньшей мере, метан и хлорирующий агент, представляющий собой либо элементарный хлор, либо смесь хлористого водорода с кислородом через, по меньшей мере, один слой катализатора, активным компонентом которого являются металлы платиновой группы или медь, а носителем - стеклянное волокно (RU 2330834, C07C 19/03, опубл. 10.08.2008).

Использование в качестве носителя стеклянного волокна и металлов платиновой группы делает данный процесс дорогостоящим.

Известны способы каталитического окислительного хлорирования метана с использованием катализатора на основе хлоридов меди и других металлов с дополнительным введением в реакционную смесь кислорода (Патент GB 1054750, B01J 27/06, C07C 17/154, опубл. 25.03.1964; авт. свид. СССР №1237657, C07C 19/02, 17/154, опубл. 15.06.1986; US 6452058, C07C 17/15, 27/00, 51/14, 2/00, опубл. 17.09.2002, US 7091391, C07C 1/00, опубл. 15.08.2006).

Недостатками указанных известных способов являются быстрая дезактивация катализаторов и необходимость их периодической замены или регенерации, что существенно осложняет и ограничивает применимость этих способов.

Прототипом настоящего изобретения является комплексный способ каталитической переработки природного газа с получением низших олефинов, в котором стадия каталитического окислительного хлорирования метана осуществляется с использованием в качестве катализатора процесса смеси хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3, нанесенную в количестве 3-30 мас.%, преимущественно 22 мас.%, на пористый носитель с удельной поверхностью 1-60 м²/г, например на поверхность пропаренного силикагеля с удельной поверхностью 30 м²/г. Количество катализатора на полках по ходу газа распределяют в увеличивающейся прогрессии в соотношении 1:1,3:1,9:2,6 (в объемном исчислении соответственно 120, 160, 230 и 310 л) (RU 2451005, C07C 11/04, C07C 11/06, опубл. 20.05.2012).

В комплексном способе переработки природного газа по прототипу температуру реакционного газа на входе в слой катализатора поддерживают на уровне 300-320°C впрыском соляной кислоты, а температуру газа на выходе из слоя катализатора регулируют подачей кислорода на каждую полку реактора в пределах 400-420°C. За счет введенного кислорода и испарившейся соляной кислоты объем реакционного газа от полки к полке по ходу реакционного газа увеличивается, соответственно растет и количество требуемого катализатора. Увеличивающееся количество реакционного газа позволяет за счет своего нагрева снимать и большее количество реакционного тепла, а следовательно иметь и более высокую конверсию хлористого водорода на каждой последующей полке с катализатора. В соответствии с количеством катализатора конверсия хлористого водорода растет от 1-й к 4-й полке: 15, 20, 28 и 37%.

При таких конверсиях реакционный газ на каждой полке нагревается за счет тепла реакции на 100°C: от 300 до 400°C. Температура начала реакции 300°C получена экспериментально в опытно-промышленном адиабатическом реакторе на лантансодержащем катализаторе. Температура на выходе из слоя катализатора 400°C

выбрана на основании термической устойчивости катализатора, а именно из-за летучести основного активного компонента катализатора - хлорида меди.

Однако испытания катализатора на опытно-промышленной установке в адиабатическом реакторе, содержащем одну полку с катализатором, показали, что при
5 длительном пробеге 1000 часов активность катализатора падает, что выражается в снижении конверсии хлористого водорода на первой полке с 15 до 13% и снижении температуры на выходе из слоя катализатора до 385°C. Соответственно будет снижаться конверсия хлористого водорода и на всех последующих полках: на второй с 20 до 17%,
10 на третьей с 28 до 24% и на четвертой с 37 до 32%. В результате общая конверсия хлористого водорода составит только 86%, и полное использование хлористого водорода не будет достигаться, что потребует замену катализатора. При этом снижение активности катализатора происходит не только из-за уноса хлоридов меди, но и по причине увеличения соотношения $KCl:CuCl_2$ г в катализаторе (Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов. Получение хлорорганических соединений на основе одноуглеродных молекул.
15 Успехи химии. 1989. Т.58. В.1. С.138-164).

Экспериментальные исследования в сравнимых условиях процесса оксихлорирования метана при температуре 450°C показали, что унос хлоридов меди из катализатора, содержащего активизирующую добавку хлорида лантана, примерно в 5 раз выше, чем
20 из катализатора без добавки лантана (Н.Ф. Бабич, Т.А. Ковалева, В.Н. Розанов. Стабильность катализаторов на основе хлорной меди в процессе окислительного хлорирования метана. Тезисы докл. Всесоюзной научно-технической конференции «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», г. Баку. 1981. С.99-100).

Испытание безлантанового катализатора в опытно-промышленном адиабатическом
25 реакторе в течение 1000 часов показали, что температура на выходе из слоя катализатора 400°C за это время не уменьшилась. Однако из-за более низкой активности безлантанового катализатора температура начала реакции оксихлорирования метана на нем составила только 320°C. Соответственно адиабатический разогрев на слое катализатора составил только 80°C, а конверсия хлористого водорода 12%.

30 Таким образом, недостатком известного процесса является недостаточная активность катализатора с добавкой лантана, требующая его периодической догрузки или замены. Использование только безлантанового катализатора неприемлемо из-за низкой температуры начала реакции.

Техническим результатом настоящего изобретения является повышение активности
35 катализатора и, как следствие, повышение производительности процесса путем стабильности конверсии хлористого водорода.

Для достижения заявляемого технического результата предлагается способ каталитического окислительного хлорирования метана в полочном адиабатическом реакторе при давлении 1-10 ата в присутствии катализатора, содержащего на пористом
40 носителе с удельной поверхностью 1-60 м²/г смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3, в количестве 3-30 мас.% от массы носителя и распределенного на каждой полке реактора на 30% выше предыдущей, отличающийся тем, что в полочный адиабатический реактор по ходу реакционного газа на каждую
45 полку адиабатического реактора загружают двухслойный катализатор в виде равных по объему слоев, первый слой катализатора содержит смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3, а второй слой катализатора - смесь хлоридов меди и калия в мольном соотношении 1:1.

В отличие от прототипа, где каждая полка адиабатического реактора содержит один

слой катализатора, представляющего смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольной соотношении 1:1:0,3, предлагается на каждую полку адиабатического реактора загружать послойно в равной объемной доле (50:50) два слоя катализатора - один содержит смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольной соотношении 1:1:0,3, второй

5 - смесь хлоридов меди и калия в мольном соотношении 1:1.

Пример осуществления послойной загрузки катализатора.

Катализатор в адиабатический реактор (цилиндрический футерованный аппарат с внутренним диаметром 800 мм) загружают следующим образом. Сначала на решетку насыпают лантановый катализатор, представляющий собой смесь хлоридов меди, калия

10 и лантана в мольной соотношении 1:1:0,3 и разравнивают этот слой высотой 200 мм. Сверху на этот слой насыпают слой безлантанового катализатора - смесь хлоридов меди и калия в мольном соотношении 1:1 тоже высотой 200 мм с последующим разравниванием. Подача исходной смеси, содержащей 500 $\text{nm}^3/\text{ч}$ метана, 100 $\text{nm}^3/\text{ч}$ и 10

15 $\text{nm}^3/\text{ч}$ кислорода на катализатор осуществляется снизу реактора, в котором загружен двухслойный катализатор.

Испытания послойной загрузки катализатора, при которой нижняя половина слоя катализатора содержала активирующую добавку хлорида лантана, а верхняя половина катализатора - нет, на опытно-промышленной установке в адиабатическом реакторе, содержащем даже одну полку с катализатором, показали, что при такой загрузке за

20 1000 часов пробега конверсия хлористого водорода, равная 15%, за время пробега не уменьшилась и оставалась стабильной, при этом температура на входе в катализатор составляла 300°C, а температура на выходе из катализатора - 400°C.

Данные табл.1 подтверждают заявленный по сравнению с прототипом технический

25 результат, полученный при длительных испытаниях в течение 1000 часов различных загрузок катализаторов, содержащих 5 мас.% меди на пропаренном силикагеле с удельной поверхностью 30 $\text{m}^2/\text{г}$.

Таблица 1

Катализатор: количество и состав	Температура на входе, °C	Температура на выходе, °C		Конверсия хлористого водорода, %	
		начало	конец	начало	конец
Прототип $\text{CuCl}_2 \text{ KCl LaCl}_3$ (1:1:0,3) 0,2 m^3	300	400	385	15	13
$\text{CuCl}_2 \text{ KCl}$ (1:1) 0,2 m^3	320	400	400	12	12
По изобретению $\text{CuCl}_2:\text{KCl}:\text{LaCl}_3$ (1:1:0,3) 0,1 m^3 $\text{CuCl}_2:\text{KCl}$ (1:1) 0,1 m^3	300	400	400	15	15

Формула изобретения

Способ каталитического окислительного хлорирования метана в полочном адиабатическом реакторе при давлении 1-10 ата в присутствии катализатора,

40 содержащего на пористом носителе с удельной поверхностью 1-60 $\text{m}^2/\text{г}$ смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3 в количестве 3-30 мас.% от массы носителя и распределенного на каждой полке реактора на 30% выше предыдущей, отличающийся тем, что в полочный адиабатический реактор по ходу реакционного

45 газа на каждую полку адиабатического реактора загружают двухслойный катализатор в виде равных по объему слоев, первый слой катализатора содержит смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0,3, а второй слой катализатора - смесь хлоридов меди и калия в мольном соотношении 1:1.