

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 891600

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.04.80 (21) 2915805/23-04

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

C 07 C 1/06
C 07 C 9/02

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

(53) УДК 547.211.
.07(088.8)

Дата опубликования описания 23.12.81

(72) Авторы
изобретения

В. В. Стрелец, В. Н. Царев и О. Н. Ефимов

(71) Заявитель

Отделение Ордена Ленина института химической физики
АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_1-C_3

Изобретение относится к способу получения углеводородов C_1-C_3 из окиси углерода.

В связи с возрастающей потребностью в углеводородном сырье для химической промышленности и в новых источниках топлива большой интерес представляет поиск катализаторов для синтеза углеводородов из нефтяного сырья, в частности, окиси углерода, которую можно получить в больших количествах газификацией угля.

Известно получение углеводородов C_1-C_4 из окиси углерода и водорода по способу Фишера-Тропша, используя в качестве катализаторов никель, железо, кобальт или их карбиды. Синтез проводят при 250-450°C и давлении 100-700 атм.

Высокую температуру и давление, необходимые для проведения синтеза, можно снизить, если использовать в качестве катализатора комплексы металлов платиновой группы. В частности, окись углерода восстанавливают водородом при атмосферном давлении 150°C и соотношении

$CO:H_2=1:3$ в расплаве $AlBr_3+Al$ в присутствии катализатора $Rh_4(CO)_{12}$. Катализатор делает 22 оборота в течение 10 ч [2].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения углеводородов C_1-C_3 путем восстановления окиси углерода при нагревании с использованием в качестве катализатора соединения переходного металла в органическом растворителе. Окись углерода восстанавливают водородом в присутствии катализаторов-карбонильных комплексов $Ir(CO)_2$ или $Os_3(CO)_{12}$. Реакцию проводят в среде органического растворителя (толуола) при 130-160°C и давлении 2 атм. Основным продуктом реакции является метан. При введении в раствор триэтилфосфина, который образует новый комплекс, в продуктах реакции, помимо метана найдены этан и пропан [3].

Недостатками известного способа являются относительно высокая температу-

на реакции и использование в качестве катализатора дорогих и труднодоступных соединений металлов платиновой группы.

Цель изобретения - упрощение технологии процесса, заключающееся в смягчении температурного режима и использовании в качестве катализатора более доступных соединений.

Поставленная цель достигается способом получения углеводородов C₁-C₃ путем восстановления окиси углерода амальгамой натрия в органическом растворителе - диметилформамиде (ДМФА) или диметилацетамиде (ДМА) при 8-80°C и давлении 0,15-1 атм с использованием в качестве катализатора пентадихлорида ванадия или ниобия.

Способ осуществляют при интенсивном перемешивании раствора. Для поддержания постоянной щелочности раствора вводят фенолы или диэтилбарбитуровую кислоту.

Пример. 4 мл раствора, содержащего 2 · 10⁻⁸ моль дидихлопентадихлорида (Cr₂Cl₇) в ДМФА и 4 · 10⁻⁴ моль диэтилбарбитуровой кислоты встряхивают в стеклянном сосуде емкостью

60 мл в присутствии 0,7 мл 0,2%-ной амальгамы натрия под давлением окиси углерода 0,15 атм при 8°C в течение 25 мин. Газовую фазу анализируют на содержание углеводородов хроматографически с ионопламенным детектором на колонке, заполненной окисью алюминия 0,25-0,5 мм при длине колонки 3 м, внутреннем диаметре 3 мм, 110°C и скорости газа-носителя гелия 25 см³/ч.

В продуктах реакции обнаружены: метан (5,2 · 10⁻⁸ моль) 86; этан (6 · 10⁻⁸ моль) 9,5; этилен (6 · 10⁻⁹ моль) 1; пропан (1,2 · 10⁻⁸ моль) 2 и пропилен (1 · 10⁻⁸ моль) 1,5, что составляет около 30 циклов в расчете работы катализатора на сумму образующихся углеводородов и удельная скорость образования основного продукта - метана составляет 1,04 моль CH₄ моль катализатора мин.

В таблице показаны результаты синтеза углеводородов при восстановлении окиси углерода (при давлении 0,15 атм) 0,7 мл амальгамы натрия (0,2 вес.% натрия) в ДМФА и ДМА в присутствии 4 · 10⁻⁴ моль доноров протонов.

5

10

15

20

25

Опыт, №	Катализатор	Абсолютное количество образующихся продуктов, моль 10 ⁷	Растворитель	Донор протонов	Температура, °C	Время реакции, мин	Углеводороды, моль 10 ⁷ (%)			Число циклов	Удельная скорость образования моль СН ₄ /1 моль катализатора, мин
							СН ₄	ΣС ₂ -этан + этилен	ΣС ₃ -пропан + пропилен		
2	Cr ₂ -Cl ₂	2	ДМФА	Диэтил-барбитуровая кислота	40	15	10,2 (92)	0,5 (4,5)	0,4 (3,5)	5,6	0,34
3	Cr-OCr ₂	2	ДМА	То же	20	10	12 (68)	5 (29)	0,5 (3)	8,8	0,6
4	Cr ₂ NbCl ₂	0,4	ДМА	η-Крезол	20	10	2,2 (74)	0,7 (23)	0,1 (3)	7,5	0,55
5	Cr-Cl ₂	2	ДМФА	Фенол	80	10	7,7 (85)	1,2 (13)	0,2 (2)	4,6	0,39