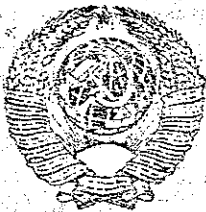


Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(ин) 958403

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 15.08.80 (21) 2988574/23-04

(54) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

С 07 С 1/04

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.09.82. Бюллетень № 34

(53) УДК 547.313
(088.8)

Дата опубликования описания 15.09.82

(72) Авторы

изобретения

С. Н. Днепровский, А. В. Кравцов и С. И. Смольянинов

(71) Заявитель

Томский, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового
Красного Знамени политехнический институт им. С. М. Кирова

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

2

Изобретение относится к способам получения алифатических углеводородов на основе гидрирования окиси углерода водородом и может быть использовано для получения углеводородов, применяемых в нефтехимии.

Известны способы получения углеводородов на катализаторах, имеющих в своей основе металлы 8 группы периодической системы Fe, Co, Ni, из окиси углерода и водорода [1].

Недостатком известных способов является то, что в результате подбора катализатора, изменения параметров процесса (давления, температуры, объемной скорости, введением ацетилена в исходный газ синтеза) не удается достичь существенного повышения выхода ценных углеводородов нормального строения.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения алифатических углеводородов взаимодействием окиси углерода с водородом при 240-260°C и в присутствии катализатора на основе окислов железа. Согласно известному способу процесс проводят в присутствии 1,1-4,1 об.% ацетилена при дав-

лении 10 атм. Катализатор содержит закись и окись железа, окислы алюминия, калия, кальция, кремния, магния [2].

Однако этот способ позволяет получать первичный продукт, содержащий до 80-85% олефинов, состоящих на 70% из α -олефинов нормального строения.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения алифатических углеводородов взаимодействием окиси углерода с водородом при 240-260°C в присутствии катализатора на основе железа, взаимодействие проводят в присутствии 0,5-4,0 об.% кислорода.

Предлагаемый способ осуществляют в реакторе проточного типа. В реактор загружают 100 см³ железного катализатора фракции 2-3 мм. Состав катализатора в восстановленном состоянии, вес. %: FeO 20-30; Fe₂O₃ 54-58; Al₂O₃ 3-4; K₂O 0,7-1,0; CaO 2-3; SiO₂ до 0,7; MgO до 0,7.

Катализатор восстанавливают водородом при 500-525°C и объемной скорости 3200 ч⁻¹. Затем при 210°C про-

волят обработку катализатора "сухой" окисью углерода.

Синтез осуществляют при давлении 10 атм, объемной скорости 80-120 ч⁻¹ и при 240-250°C. Исходная реакционная смесь поступает в соотношении CO:O₂:H₂=1,25:0,11:1 до 1,25:0,089:

Введение кислорода в исходный газ синтеза позволяет направлено получать смесь олефинов, состоящих на 80-82% из α-олефинов нормального строения и парафинов, состоящих на 80-86,8% из соединений нормального строения.

Пример 1. Синтез осуществляют на смеси, поступающей в объемном соотношении CO:O₂:H₂=1,0:0,11:1,25 (10,5 об.% O₂), давлении 10 атм, объемной скорости 100 ч⁻¹ при 252°C, суммарный выход углеводородов 180 г/нм³. Олефиновые углеводороды фракции НК-310 содержат 77,4%

олефинов нормального строения. Парафиновые углеводороды фракции НК-310 содержат 80,1% соединений нормального строения.

Фракционно-групповой состав полученного продукта приведен в табл. 1.

Пример 2. Синтез осуществляют на смеси, поступающей в объемном соотношении CO:O₂:H₂=1,0:0,31:1,25 (1,4 об.% O₂), давлении 10 атм,

объемной скорости 100 ч⁻¹ при 252°C, суммарный выход углеводородов 177 г/нм³.

Олефиновые углеводороды фракции НК-310 содержат 82,3% α-олефинов нормального строения. Парафиновые углеводороды фракции НК-310 содержат 86,8% соединений нормального строения.

Фракционно-групповой состав полученного продукта приведен в табл. 2.

Пример 3. Синтез осуществляют на смеси, поступающей в объемном соотношении CO:O₂:H₂=1,0:0,089:1,25 (4,0 об.% O₂), давлении 10 атм, объемной скорости 100 ч⁻¹ при 252°C, суммарный выход углеводородов 164 г/нм³.

Олефиновые углеводороды фракции НК-310 содержат 80,1% α-олефинов нормального строения.

Фракционно-групповой состав полученного продукта приведен в табл. 3.

В табл. 4 приведен состав полученных углеводородов по примерам 1-3.

Т а б л и ц а 1

Фракция, °С	Выход фракции, вес. %	Содержание, вес. %		
		Олефинов	Парафинов	Кислородсодержащих соединений
НК-165	43,9	86,59	10,52	2,89
165-310	30,7	85,62	11,74	2,64
>310	25,4	-	-	-

Т а б л и ц а 2

Фракция, °С	Выход фракции, вес. %	Содержание, вес. %		
		Олефинов	Парафинов	Кислородсодержащих соединений
НК-165	37,8	87,00	9,90	3,10
165-310	39,0	86,20	11,20	2,60
>310	23,2	-	-	-

Таблица 3

Фракция, °C	Выход фракции, вес. %	Содержание, вес. %		
		Олефинов	Парафинов	Кислородсодержащих соединений
НК-165	50,6	85,40	11,0	3,60
165-310	32,15	83,90	12,90	3,20
>310	17,3	-	-	-

Таблица 4

Соединение	Пример		
	1	2	3
	0,5% O ₂	1,4% O ₂	4,0% O ₂
Содержание в продукте, вес. %			
Сумма парафиновых углеводородов C ₅ -C ₁₀ нормального строения	4,73	3,84	5,03
Сумма парафиновых углеводородов C ₅ -C ₁₀ изостроения	1,42	0,63	0,83
Сумма η-α'-олефинов C ₅ -C ₉	30,09	24,45	32,04
Сумма η-β, -α, γ-олефинов C ₅ -C ₉	3,37	1,69	1,66
Сумма олефинов C ₅ -C ₉ изостроения	11,43	6,41	9,20
Сумма парафиновых углеводородов C ₁₁ -C ₁₉ нормального строения	1,65	3,20	3,37
Сумма η-α'-олефинов C ₁₀ -C ₁₉	16,44	30,92	24,26
Сумма всех прочих олефинов C ₁₀ -C ₁₉	3,00	3,68	2,98

Формула изобретения

Способ получения алифатических углеводородов взаимодействием окиси углерода с водородом при 240-260°C в присутствии катализатора на основе железа, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, взаимодействие про-

50 водят в присутствии 0,5-4,0 об. % кислорода.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Патент Франции № 2301500, кл. С 07 С 1/04, опублик. 1973.
2. Авторское свидетельство СССР № 691438, кл. С 07 С 1/04, 1978 (прототип).