

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 701529

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 23.07.75 (21) 2159066/23-04

(23) Приоритет - (32) -

(31) - (33) -

Опубликовано 30.11.79. Бюллетень № 44

Дата опубликования описания 30.11.79

(51) М. Кл.³

C 07 C 1/12

C 07 C 9/02

C 07 C 11/02

(53) УДК

547.313.2

(088.8)

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Чарльз Мастерсон Старкс
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Континентал Ойл Компани"
(США)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТАНА И/ИЛИ ЭТИЛЕНА

Изобретение касается комбинированного способа получения этана и/или этилена из окиси углерода и водорода.

Этан и этилен являются многоцелевыми исходными материалами для химического синтеза. До настоящего времени этан производили, главным образом, из природного газа и путем перегонки нефти, тогда как этилен получают в первую очередь путем пиролиза различных нефтяных фракций от этана до газойля или сырой нефти. В некоторых областях этилен получают посредством пиролиза нефти, бензина или керосина. По мере истощения запасов природного газа и нефти возникает потребность в новых процессах производства этана и этилена, которые не ориентированы на природный газ и нефть в качестве исходных материалов.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения этана и/или этилена путем взаимодействия водорода и окиси углерода при повышенных температуре и давлении в присутствии катализатора Фишера-

Тропша с получением реакционной смеси, содержащей углеводороды.

Согласно этому способу используемый катализатор содержит железо, а также окись алюминия, окись магния, окись тория, окись кальция, окись калия, двуокись кремния, двуокись титана, окись молибдена, окись марганца или их смеси в качестве промоторов или активаторов. В качестве источника железного компонента пригодны, например, окалина и магнетит, причем последний уже содержит некоторые из промоторов или активаторов.

Процесс проводят при температуре 200–500°C и повышенном давлении до 20 атм, при мольном соотношении водорода и окиси углерода 2,7:1. Однако выход этилена незначителен.

Цель изобретения – увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения этана и/или этилена путем взаимодействия водорода и окиси углерода при повышенных температуре и давлении в присутствии катализатора Фишера-Тропша с получением

ем реакционной смеси, содержащей углеводорода, которую подвергают пиролизу в присутствии водорода при температуре 799–846°С и мольном соотношении водорода и углеводородов от 1:30 до 1:1, с последующим отделением целевых продуктов.

Предпочтительным является проведение процесса взаимодействия при температуре 150–450°С, давлении 1–75 атм, мольном соотношении водорода и окиси углерода 1–5:1.

Отличительными признаками является проведение пиролиза в присутствии водорода реакционной смеси при температуре 799–846°С и мольном соотношении водорода и углеводородов от 1:30 до 1:1, с последующим выделением целевых продуктов.

Технология предлагаемого способа состоит в следующем:

Основными компонентами исходного сырья для каталитической реакции являются водород и окись углерода. Небольшое количество водорода вызывает падение скорости реакции и диссоциацию окиси углерода до двуокиси углерода и элементарного углерода. Особенно нежелательно образование углерода, поскольку последний отлагается внутри зоны реакции и на катализаторе. В результате этого ухудшается как теплопередача, которая имеет особое значение при экзотермическом характере реакции, так и активность катализатора. С увеличением мольного соотношения водорода и окиси углерода возрастает скорость реакции, пока не достигнет более или менее постоянного значения. При использовании избытка водорода образуются в общем продукты с более низким средним молекулярным весом и с большей насыщенностью. Кроме того, незрасходованный водород должен быть введен в реакцию и после этого снова отделен. Поэтому оптимальное отношение водорода к окиси углерода составляет от 2:1 до 4:1.

Исходная смесь водорода и окиси углерода может содержать другие продукты, например метан, высшие углеводороды, окисленные углеводороды или инертные продукты, например азот или аргон.

Соединения серы, например сероводород или сероокись углерода, нежелательны в исходной смеси, поскольку они деактивируют катализатор. Поэтому, если исходная смесь содержит такого рода соединения серы в более допустимых микроколичествах, катализатор необходимо заменять чаще, чем это требуется обычно.

В качестве исходной смеси для каталитической реакции может быть использована, в частности, образующаяся при взаимодействии угля с водяным паром и кислородом газо-

образная смесь, из которой подходящим способом удалены соединения серы. Эта газообразная смесь содержит главным образом водород и окись углерода, а также метан, двуокись углерода, воду и возможно высшие углеводороды. Если мольное соотношение водорода и окиси углерода является слишком низким, газообразную смесь можно подвергнуть конверсии водяного газа. Однако водород может подаваться также снаружи. В случае необходимости газообразную смесь можно обрабатывать также на различных ступенях разделения, например, путем холодного осаждения с целью отделения большей части окиси углерода, воды, метана и высших углеводородов от исходной смеси так, чтобы она состояла по существу только из водорода и окиси углерода.

Взаимодействие осуществляют при температуре примерно от 150 до 450°С. При более низкой температуре образуются в большинстве случаев высокомолекулярные продукты, забивающие катализатор или реакционную зону. При более высокой температуре наблюдается усиленное образование углерода, который также загрязняет катализатор. Оптимальная температура лежит в пределах от 200 до 400°С, в частности от 230 до 350°С.

Давление реакции может быть атмосферным. Однако при более низком давлении реакция протекает сравнительно медленно. Более высокое давление можно применять, однако при этом следует обращать внимание на облицовку реактора, так как возможно забивание его и катализатора, поскольку при более высоких давлениях образуются высокомолекулярные продукты. Поэтому применяют обычно давление в пределах от 5 до 75 атм, желательно от 10 до 30 атм.

Каталитическая реакция может быть осуществлена в зоне, содержащей неподвижный или псевдооживленный слой катализатора (стационарный или подвижный). Обычно используется псевдооживленный слой. Объемная скорость находится в пределах от примерно 500 до 5000, желательно от 3000 до 10000 единиц, объема исходной смеси на единицу объема катализатора в час при стандартных температурных условиях и давлениях.

В качестве катализатора для каталитической реакции пригодны любые железо-, кобальт-, никель- или рутенийсодержащие катализаторы синтеза по методу Фишера-Тропша. Эти катализаторы известны и описаны. Они могут применяться с различными материалами носителей, промоторами или активаторами.

Каталитическая реакция осуществляется при указанных условиях до степени превращения окиси углерода, содержащейся в исходной смеси, в количестве не менее 50%, причем реакционная смесь содержит примерно 8–75 об.% метана в расчете на общее содержание углеводородов в окисленных углеводородах, образовавшихся на окиси углерода. Реакционная смесь содержит 25–92 об.% суммарных углеводородов и окисленных углеводородов. Эти углеводороды содержат лишь незначительные количества ароматических компонентов. Из-за сильного загрязнения катализатора полученная реакционная смесь содержит не менее 8 об.% метана. Желательно, чтобы реакционная смесь содержала 10–50 об.% метана, в частности 10–25 об.%, в расчете на общее содержание полученных из окиси углерода углеводородов и окисленных углеводородов.

Наряду с углеводородами и окисленными углеводородами реакционная смесь содержит окись углерода, водород, двуокись углерода и воду. Водород содержится в значительных количествах, обычно в количестве более 1 моль водорода на 1 моль углеводородов и окисленных углеводородов C_3 или с большим числом углеродных атомов (C_3 + углеводороды). Это имеет особое значение, поскольку при этих условиях реакционная смесь может быть непосредственно подана на стадию гидропиролиза, не прибегая к дополнительному подводу водорода снаружи.

Реакционная смесь, отводимая из зоны каталитической реакции, подается затем в зону гидропиролиза. Зона гидропиролиза обогревается так, что C_3 + углеводороды и окисленные углеводороды подвергаются пиролитическому крекингу в присутствии водорода до C_1 - и C_2 -углеводородов. По существу реакционная смесь, отходящая из зоны каталитической реакции, уже содержит достаточное количество водорода и является исключительно пригодной для пиролитического крекинга C_3 + углеводороды и окисленных углеводородов до продуктов с относительно высоким молярным соотношением C_2 -углеводородов и C_1 -углеводородов, например молярным соотношением 0,8:1 или выше.

Чем меньше используется водорода, тем больше образуется этана по сравнению с этиленом. Количество водорода, соответствующее отношению более 30:1, не вызывает заметного эффекта, не считая необходимости отделения большого объема и рециркуляции углеводородов.

Гидропиролиз осуществляют при температуре от 600 до 900°C, предпочтительно от 700 до 850°C. Более высокие температуры более благоприятны для образования этилена по

сравнению с этаном. Применяется давление по крайней мере 5 атм, обычно 5–100 атм и предпочтительно 15–30 атм. Более низкие давления благоприятны для образования этилена по сравнению с этаном. Продолжительность реакции находится в пределах от 0,1 до 60 с, предпочтительно от 0,5 до 20 с. Меньшая продолжительность реакции благоприятнее сказывается на образовании этилена по сравнению с этаном.

Отложения углерода в зоне гидропиролиза можно уменьшить за счет введения в газообразную смесь соединения серы в небольшой концентрации, например 10 частей на миллион. Этот процесс называется обычно пассивированием зоны и осуществляется в большинстве случаев непрерывно в ходе всего периода работы. Применение соединений серы в данном способе имеет тот недостаток, что необходимо производить очистку водорода, окиси углерода и двуокиси углерода в конечной смеси, прежде чем она может быть рециркулирована для каталитической реакции, поскольку сера является каталитическим ядом для катализаторов синтеза по методу Фишера-Тропша.

Вместо соединений серы может применяться водяной пар, однако во избежание отложения углерода необходимы большие количества воды, чем соединений серы. Обычно применяют примерно 3 моль воды на 1 моль углеводорода или же окисленного углеводорода, однако могут использоваться значительные количества ее. Вода не только препятствует карбонизации, но может в определенных количествах рециркулироваться для каталитической реакции. Кроме того, она влияет на процесс гидропиролиза в пользу образования этилена по сравнению с этаном. В зависимости от желательного конечного продукта может быть реализован этот эффект.

Газообразная смесь, полученная из зоны гидропиролиза, разделяется известным способом для отделения C_1 - и C_2 -углеводородов. Это осуществляется, например, путем быстрого охлаждения газообразной смеси и последующего разделения с помощью ряда колонн низкотемпературной фракционной перегонки. Сначала отделяется водород вместе с окисью углерода, двуокисью углерода и водой и рециркулируется в зону каталитической реакции с предварительным разделением или без дальнейшего разделения. После этого отделяется метан, который может применяться в качестве топочного газа. Следующими отделяются этилен и этан. Остальные высшие углеводороды, содержащие также некоторые ароматические фракции, могут быть подвергнуты

гидрированию и могут рециркулироваться в зону гидропирилиза. Перед гидрированием и рециркуляцией ароматические фракции, как бензол и толуол, могут быть также отделены.

Вместо описанной ступенчатой перегонки для разделения смеси может применяться также избирательная ступенчатая конденсация.

В следующих примерах применяется экспериментальная установка, в которой каталитический реактор и реактор гидропирилиза имеют рядное расположение. Каталитический реактор представляет собой кольцевой охлаждаемый стационарный реактор с псевдооживленным слоем катализатора типа Н.П.С. Шедуришко-40 из специальной стали 316, имеющий диаметр 2,54 см и длину 203,2 см и оснащенный на нижнем конце пластиной-распределителем для реакционной смеси (пористая пластина) и на верхнем конце зоной отстоя катализатора Н.П.С., имеющей в диаметре 7,62 см, а также отбойной перегородкой для катализатора и фильтром.

Реактор гидропирилиза представляет собой трубку 18-го калибра из специальной стали с диаметром 1,27 см и длиной 71,12 см, расположенную в 5,08-сантиметровой трубчатой печи Н.П.С.

Пример 1. Исходную смесь из технического водорода и окиси углерода вместе с небольшим количеством аргона (2% от исходной смеси в качестве инертного стандарта для газохроматографического анализа) раздельно и в отмеренном количестве подают в зону смешения. Мольное отношение водорода к окиси углерода составляет примерно 3, скорость подачи водорода составляет примерно 16,6 л/мин и скорость подачи окиси углерода примерно 5,45 л/мин соответственно при стандартных температурных условиях и давлении. После смешения исходную смесь направляют для очистки с помощью активированного угля в мо-

лекулярных ситах и затем подогревают до температуры примерно 300°C.

После этого исходную смесь подают через распределительную пластину в каталитический реактор. Реактор загружают 344 г предварительно обработанного железосодержащего катализатора для синтеза по методу Фишера-Тропша (окалина фирмы "Армко", содержащая 0,17 вес.% калия в форме окиси калия, 0,17 вес.% кальция в форме кальция и 3 вес.% окиси алюминия в качестве промоторов). Исходную смесь пропускают через твердый псевдооживленный катализатор с объемной скоростью порядка 5100 ч⁻¹, температурой порядка 360°C и при давлении порядка 17 атм, причем достигается степень превращения окиси углерода более 98%. Пробу реакционной смеси, отходящей из каталитического реактора, пропускают через конденсатор водяного охлаждения и затем дросселируют в коллекторную трубу. Осажденную воду улавливают и определяют. Жидкую органическую фазу и газовую фазу анализируют методом газовой хроматографии.

Газообразную смесь из каталитического реактора, в которой мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или более углеродными атомами составляет примерно 20,4, подают непосредственно в реактор гидропирилиза, в котором ее подвергают превращению при температуре порядка 799°C, давлении порядка 17 атм и продолжительности реакции порядка 0,5 с. Пробу реакционной смеси, отходящую из реактора гидропирилиза, подают через конденсатор водяного охлаждения и затем дросселируют в коллекторную трубу. Сконденсированную воду отделяют и определяют, тогда как органическую жидкую фазу и газовую фазу анализируют методом газовой хроматографии.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты	Анализ продукта, вес. %		Распределение, вес. %	
	Каталитическая реакция	Гидропирилиз	Каталитическая реакция	Гидропирилиз
H ₂ O	28,7	33,3	—	—
H ₂	10,1	7,7	—	—
CO	1,4	7,5	—	—
CO ₂	28,4	19,5	—	—
C ₁ *	12,4	17,2	39,6	53,6
C ₂ *	5,0	11,9	16,0	37,1

Продолжение табл. 1

Компоненты	Анализ продукта, вес. %		Распределение, вес. %	
	Каталитическая реакция	Гидропирилиз	Каталитическая реакция	Гидропирилиз
C ₃ *	5,3	2,0	16,9	6,2
C ₄ *	3,4	0,4	11,0	1,3
C ₅ *	2,2	0,1	7,0	0,2
C ₆ **	3,0	0,5	9,6	1,7

Пр и м е ч а н и е. * Цифры, указанные для каталитической реакции, относятся как к углеводородам, так и к окисленным углеводородам в реакционной смеси, тогда как цифры, указанные для гидропирилиза, относятся только к углеводородам, поскольку все первоначально имеющиеся окисленные углеводороды переводятся в реакторе гидропирилиза.

C₆** включает в себя в данной и следующих таблицах все продукты с 6 и более углеродными атомами.

Пр и м е р 2. Следующий проход осуществляют по примеру 1, причем мольное отношение водорода к окиси углерода в исходной смеси для каталитической реакции составляет примерно 4, скорость подачи водорода 13,7 л/мин и скорость подачи окиси углерода примерно 3,42 л/мин соответственно при стандартных условиях.

Каталитическую реакцию осуществляют при температуре 343°C, давлении порядка 13,6 атм и с объемной скоростью порядка 4200 ч⁻¹ до степени превращения окиси углерода порядка

98,7%. В отходящей реакционной смеси мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 и более углеродными атомами составляет примерно 32,1.

Гидропирилиз осуществляют при температуре порядка 799°C, давлении порядка 13,6 атм и при продолжительности реакции 0,5 с.

Анализы газообразной смеси, отходящей из зоны каталитической реакции или же гидропирилиза, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Компоненты	Анализ продукта, вес. %		Распределение, вес. %	
	Каталитическая реакция	Гидропирилиз	Каталитическая реакция	Гидропирилиз
H ₂ O	29,3	33,9		
H ₂	14,6	12,3		
CO	1,0	7,1		
CO ₂	24,4	15,5		
C ₁	13,3	16,9	43,5	54,1
C ₂	5,4	12,3	17,7	39,6
C ₃	5,5	1,6	17,9	5,0
C ₄	3,3	0,2	10,7	0,6
C ₅	1,9	0,01	6,1	0,03
C ₆ **	1,3	0,2	4,1	0,7

Пример 3. Проход осуществляют по примеру 1, причем мольное отношение водорода к окиси углерода в исходной смеси для каталитической реакции составляет примерно 3, скорость подачи водорода 13,3 л/мин и скорость подачи окиси углерода примерно 4,42 л/мин соответственно при стандартных условиях. Кроме того, применяются 300 г железосодержащего катализатора синтеза по методу Фишера-Тропша, состоящего из окислы и 3 вес.% окиси алюминия, а также 0,13 вес.% калия в форме окиси калия.

Каталитическую реакцию осуществляют при температуре порядка 343°C, давлении порядка 13,6 атм и с объемной скоростью поряд-

ка 5900 ч⁻¹ до степени превращения окиси углерода порядка 97,6%. В отходящей газообразной смеси мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с числом углеродных атомов 3 или более составляет примерно 12,5.

Гидропиролиз осуществляют при температуре порядка 799°C, давлении порядка 13,6 атм и продолжительности реакции порядка 0,5 с.

Результаты анализов газообразных смесей из зоны каталитической реакции или гидропиролиза приведены в табл. 3.

Таблица 3

Компоненты	Анализ продукта, вес. %		Распределение, вес. %	
	Каталитическая реакция	Гидропиролиз	Каталитическая реакция	Гидропиролиз
H ₂ O	30,6	34,2	—	—
H ₂	8,9	6,8	—	—
CO	2,2	6,8	—	—
CO ₂	26,1	19,4	—	—
C ₁	5,2	11,8	16,1	36,1
C ₂	3,8	16,2	11,9	49,4
C ₃	5,0	2,9	15,4	8,9
C ₄	4,3	0,5	13,4	1,6
C ₅	3,7	0,2	11,6	0,6
C ₆ **	10,1	1,1	31,6	3,3

Пример 4. Проход осуществляют по примеру 1, причем мольное отношение водорода к окиси углерода в исходной смеси для каталитической реакции составляет примерно 3, скорость подачи водорода 19,1 л/мин и скорость подачи окиси углерода 6,6 л/мин соответственно при стандартных условиях. Применяют 300 г катализатора синтеза по методу Фишера-Тропша из примера 3.

Каталитическую реакцию осуществляют при температуре порядка 343°C, давлении порядка 20,4 атм, с объемной скоростью 880 ч⁻¹ до степени превращения окиси углерода по-

рядка 96,8%. В отходящей газообразной смеси мольное отношение водорода к углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или большим числом углеродных атомов составляет примерно 16,3.

Гидропиролиз осуществляют при температуре порядка 807°C, давлении порядка 20,4 атм и продолжительности реакции примерно 0,5 с. Газообразная смесь, поданная в реактор гидропиролиза, содержит примерно 730 частей на миллион сероводорода.

Результаты анализов газообразных смесей, отходящих из зоны каталитической реакции или гидропиролиза, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Компоненты	Анализ продукта, вес.%		Распределение, вес.%	
	Каталитическая реакция	Гидропирилиз	Каталитическая реакция	Гидропирилиз
H ₂ O	29,8	30,6	—	—
H ₂	10,7	8,6	—	—
CO	2,6	2,9	—	—
CO ₂	25,6	25,8	—	—
C ₁	6,5	12,8	20,8	40,1
C ₂	4,5	25,9	14,5	49,5
C ₃	5,7	2,2	18,2	7,0
C ₄	4,2	0,4	13,5	1,1
C ₅	3,1	0,1	9,8	0,2
C ₆ **	7,0	0,7	22,2	2,1

Пример 5. Проход осуществляют по примеру 1, причем мольное отношение водорода к окиси углерода в исходной смеси для каталитической реакции составляет примерно 3, скорость подачи водорода 19,1 л/мин и скорость подачи окиси углерода 6,6 л/мин соответственно при стандартных условиях. Кроме того, применяют 300 г катализатора синтеза по методу Фишера-Тропша из примера 3.

Каталитическую реакцию осуществляют при температуре 343°C, давлении 20,4 атм, с объемной скоростью 8800 ч⁻¹ до степени превращения окиси углерода порядка 96,8%.

В отходящей газообразной смеси мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или большим числом углеродных атомов составляет примерно 16,3.

Гидропирилиз осуществляют при температуре 815°C, давлении 20,4 атм и продолжительности реакции порядка 0,5 с. К газообразной смеси, поданной в реактор пирилиза, добавляют 105 частей на миллион сероводорода.

Результаты анализов газообразных смесей, отходящих из зоны каталитической реакции или гидропирилиза, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Компоненты	Анализ продукта, вес.%		Распределение, вес.%	
	Каталитическая реакция	Гидропирилиз	Каталитическая реакция	Гидропирилиз
H ₂ O	29,8	30,5	—	—
H ₂	10,7	8,7	—	—
CO	2,6	2,9	—	—
CO ₂	25,6	25,5	—	—
C ₁	6,5	13,1	20,8	40,5
C ₂	4,5	16,9	14,5	52,3
C ₃	5,7	1,2	18,2	3,8
C ₄	4,2	0,3	13,5	0,8
C ₅	3,1	0,04	9,8	0,1
C ₆ **	7,0	0,8	22,2	2,6

Пример 6. Проход осуществляют по примеру 1, причем мольное отношение водорода к окиси углерода в исходной смеси для каталитической реакции составляет примерно 3, скорость подачи водорода 19,9 л/мин и скорость подачи окиси углерода 6,6 л/мин соответственно при стандартных условиях.

Кроме того, применяют катализатор синтеза по методу Фишера-Тропша из примера 3.

Каталитическую реакцию осуществляют при температуре 343°C, давлении 20,4 атм с объемной скоростью 8900 ч⁻¹ до степени прев-

ращения окиси углерода порядка 98,1%. В отходящей газообразной смеси мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или более углеродными атомами составляет примерно 15,9.

Гидропирилиз осуществляют при температуре 709°C, давлении 20,4 атм и продолжительности реакции 0,5 с.

Результаты анализов газообразных смесей, отходящих из зоны каталитической реакции или же гидропирилиза, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Состав, вес. %	Распределение, вес. %	Компоненты	Анализ продукта, вес. %		Распределение, вес. %	
			Каталитическая реакция	Гидропирилиз	Каталитическая реакция	Гидропирилиз
		H ₂ O	27,6	32,1	—	—
		H ₂	10,2	7,8	—	—
		CO	1,6	1,7	—	—
		CO ₂	29,7	20,9	—	—
		C ₁	6,4	12,8	20,8	40,2
		C ₂	4,3	14,9	13,9	46,9
		C ₃	5,2	2,8	16,8	8,7
		C ₄	3,9	0,5	12,6	1,6
		C ₅	2,7	0,1	8,8	0,4
		C ₆	8,4	0,7	27,1	2,2

Пример 7. Проход осуществляют по примеру 1, причем мольное отношение водорода к окиси углерода в исходной смеси для каталитической реакции составляет примерно 3, скорость подачи водорода 19,9 л/мин и скорость подачи окиси углерода 6,6 л/мин соответственно при стандартных условиях.

Кроме того, применяют катализатор синтеза по методу Фишера-Тропша из примера 3.

Каталитическую реакцию осуществляют при температуре 343°C, давлении 20,4 атм и с объемной скоростью 8800 ч⁻¹ до степени превращения окиси углерода порядка 96,8%. В отходящей газообразной смеси мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или более углеродными атомами составляет примерно 16,3.

Перед подачей газообразной смеси в зону гидропирилиза к ней добавляются 3,67 мл (жидкого) подогретого *n*-гексана с целью увеличения содержания C₃ + углеводороды для пирилиза. Мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или более углеродными атомами составляет в этой смеси примерно 15,0.

Гидропирилиз осуществляют при температуре 846°C, давлении 20,4 атм и продолжительности реакции 0,5 с.

К газообразной смеси, поданной в реактор гидропирилиза, добавляют 730 частей на миллион сероводорода.

Результаты анализов газообразных смесей, отходящих из зоны каталитической реакции или гидропирилиза, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Компоненты	Анализ продукта, вес.%		Распределение, вес.%	
	Каталитическая реакция	Гидропиролиз	Каталитическая реакция	Гидропиролиз
H ₂ O	29,8	23,0	—	—
H ₂	10,7	2,0	—	—
CO	2,6	2,6	—	—
CO ₂	25,6	20,1	—	—
C ₁	6,5	19,5	20,8	37,4
C ₂	4,5	28,4	14,5	54,4
C ₃	5,7	2,2	18,2	4,3
C ₄	4,2	0,6	13,5	1,2
C ₅	3,1	0,2	9,8	0,3
C ₆ **	7,0	1,3	22,2	2,4

Пример 8. Проход осуществляют по примеру 7, причем к газообразной смеси из зоны каталитической реакции вместо *n*-гексана добавляют 3,33 мл (жидкого) подогретого керосина. Керосин имеет т. кип. 190–270°C и удельный вес 0,82. Мольное отношение водорода к суммарным углеводородам и окисленным углеводородам с 3 или большим числом углеродных атомов составляет в этой смеси примерно 15,5.

Гидропиролиз осуществляют по примеру 7, причем температура составляет 835°C и к поданной газообразной смеси добавляют только 105 частей на миллион сероводорода.

Результаты анализов газообразных смесей, отходящих из зоны каталитической реакции или же гидропиролиза, приведены в таблице 8.

Таблица 8

Компоненты	Анализ продукта, вес.%		Распределение, вес.%	
	Каталитическая реакция	Гидропиролиз	Каталитическая реакция	Гидропиролиз
H ₂ O	29,8	23,0	—	—
H ₂	10,7	2,1	—	—
CO	2,6	2,6	—	—
CO ₂	25,6	20,1	—	—
C ₁	6,5	16,8	20,8	32,1
C ₂	4,5	21,0	14,5	40,2
C ₃	5,7	3,4	18,2	6,6
C ₄	4,2	1,1	13,5	2,1
C ₅	3,1	0,6	9,8	1,2
C ₆ **	7,0	9,3	22,2	17,9***

Примечание. *** Данное число воспроизводит высокое содержание ароматики, а именно керосина, которое не может быть подвергнуто пиролизу и регенерировано, главным образом, в виде бензола, толуола и ксилола.

Пример 9. 50%-ная конверсия окиси углерода.

Сырье, состоящее из 349 л/мин водорода и 340 л/мин окиси углерода пропускают через реактор Фишера-Тропша, содержащий 75 г разжиженного катализатора. Температуру реакции поддерживают 332°C и давление приблизительно 14,06 кг/см². Продукт реакции, где конвертируется 51% окиси углерода, подают в реактор гидропиролиза, находящийся при температуре 800°C и давлении 13,36 кг/см².

Продукты реакции Фишера-Тропша и продукты реакции гидропиролиза представлены в табл. 9.

Таблица 9

Компоненты	Сырье, вес. %	Продукт, вес. %	
		Реакция Фишера-Тропша	Реакция гидропиролиза
H ₂ O	16,74	16,91	
H ₂ O	22,22	12,07	10,44
CO	77,78	39,75	38,76
CO ₂	9,87	9,54	

H ₂ O	16,74	16,91
H ₂ O	22,22	12,07
CO	77,78	39,75
CO ₂	9,87	9,54

Таблица 10

Фишер-Тропш-реакция	Соотношение	Соотношение
	H ₂ и CO 5 : 1	H ₂ и CO 1 : 1
Температура, °C	360	360
Давление, кг/см ²	21,09	11,95
Молярное соотношение H ₂ и CO	5,0	1,0
Конверсия CO, %	97,96	65
CO и CO ₂ , %	12,62	23,8

Таблица 11

Компоненты	Распределение углеводорода		Распределение водорода	
	Фишер-Тропш	Гидропиролиз	Фишер-Тропш	Гидропиролиз
C ₁	35,28	51,97	16,07	36,14
C ₂	17,56	40,18	11,94	49,36
C ₃	16,64	3,15	15,42	8,94
C ₄	10,58	0,71	13,42	1,64
C ₅	7,07	0,18	11,55	0,59
C ₆	12,88	2,82	31,60	3,35

Продолжение табл. 9

Компоненты	Сырье, вес. %	Продукт, вес. %	
		Реакция Фишера-Тропша	Реакция гидропиролиза
C ₁		14,49	16,05
C ₂	4,80	4,80	6,80
C ₃		0,49	0,04
C ₄		0,04	0,12
C ₅		0,26	0,01
C ₆		1,47	0,33

Табл. 10 и 11 показывают распределение продукта при различном соотношении водорода и окиси углерода при использовании предлагаемого способа и давления. Коксование катализатора происходит при отношении водорода и окиси углерода 1:1.

Таблица 10

Формула изобретения

1. Способ получения этана и/или этилена путем взаимодействия водорода и окиси углерода при повышенных температуре и давлении в присутствии катализатора Фишер-Тропша с получением реакционной смеси, содержащей углеводороды, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, реакционную смесь подвергают пироли-

зу в присутствии водорода при температуре 799–846°C и мольном соотношении водорода и углеводородов от 1:30 до 1:1 с последующим выделением целевых продуктов.

5 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс взаимодействия проводят при температуре 150–450°C, давлении 1–75 атм, мольном соотношении водорода и окиси углерода до 1–5:1.

Редактор Т. Никольская

Составитель Л. Боброва
Техред М.Петко

Корректор И. Михеева

Заказ 7406/42

Тираж 513

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4