

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К ПАТЕНТУ

(11) 632296

- (61) Дополнительный к патенту -  
(22) Заявлено 08.08.74 (21) 2053802/23-04  
(23) Приоритет - (32) 09.08.73  
(31) 387217 (33) -  
(43) Опубликовано 05.11.78, Бюллетень №41  
(45) Дата опубликования описания 15.12.78

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

C 07 C 1/04  
/B 01 T 23/86

(53) УДК 665.72  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Иностранцы  
Кларенс Дейтон Чанг и Антони Джон Силвестри  
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма  
"Мобил Ойл Корпорейшн"  
(США)

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА

Изобретение относится к способам получения синтетического бензина путем конверсии синтез-газа и может быть использовано в химической промышленности.

Известен способ получения синтетического бензина из синтез-газа (смеси CO и H<sub>2</sub>) в присутствии металлических катализаторов при температуре около 200°C [1]. Недостатком способа является низкое качество целевого продукта, поэтому его необходимо далее перерабатывать.

К предлагаемому способу наиболее близок способ получения синтетического бензина из синтез-газа в присутствии окисного ториевого катализатора, температуре 420-450°C, давлении 300 атм [2]. Однако получаемый при этом продукт содержит до 10% спиртов.

Целью изобретения является повышение качества целевого продукта.

Цель достигается описываемым способом получения синтетического бензина из синтез-газа путем контактирования исходного сырья на первой ступени с окисным катализатором синтеза метанола из окиси

углерода и водорода и твердым кислотным неорганическим катализатором дегидратации при 149-372°C с последующим контактированием на второй ступени продуктов первой ступени при 260-455°C с кристаллическим алюмосиликатным цеолитом с соотношением окись кремния: окись алюминия 1:2:3000, характеризующимся отношением констант скоростей первого порядка при крекинге n-гексана и 3-метилпентана при температуре крекинга 288-455°C, равным 1-12.

В качестве окисного катализатора синтеза метанола можно использовать смесь окислов меди, хрома, цинка и латана, взятых в количестве 50-70; 5-15; 15-25; 5-15 вес.ч. соответственно.

Отличительные признаки способа заключаются в проведении двух стадий в вышеописанных условиях. Первую стадию осуществляют при 149-372, предпочтительно 232-288°C, давлении порядка 703, предпочтительно 10,5-105,5 кг/см<sup>2</sup>, объемной скорости подачи сырья ~500 ч<sup>-1</sup>, а вторую - при 260-455°C, давлении 0-

211 кг/см<sup>2</sup> объемной скорости 0,5 -  
1000 ч<sup>-1</sup>

Продукт первой стадии содержит диметилловый эфир, водяной пар, непрореагировавшие моноокись углерода и водород, а также некоторое количество двуокиси углерода.

На вторую стадию подают либо все продукты, образующиеся на первой стадии, либо последние после отделения от них воды и метанола, либо только органические компоненты. Неорганические компоненты (окислы углерода и водород) можно рециркулировать на первую стадию.

В качестве окисного катализатора синтеза метанола из окиси углерода и водорода можно использовать смесь окислов цинка и хрома, окислов цинка, меди и хрома, окислов цинка, меди и алюминия. Катализатор дегидратации применяют в виде гранул. Катализаторы первой стадии можно использовать в виде смеси, в виде двух последовательно расположенных слоев или ряда чередующихся слоев. В зоне реакции этой стадии катализатор может находиться как в виде неподвижного слоя, так и в виде псевдооживленного. Вторую стадию также можно проводить в присутствии неподвижного или псевдооживленного слоя катализатора.

Показатель затрудненности =

$\frac{g}{g}$

$\frac{g}{g}$

концентрации фракции непревращенного н-гексана

концентрации фракции непревращенного 3-метилпентана

Показатель затрудненности близок к отношению констант скоростей крекинга первого порядка для этих углеводородов и для катализаторов, используемых в способе согласно изобретению, и составляет 1-12, предпочтительно 2-7.

Примерами классов цеолитов, применяемых в предлагаемом способе, являются цеолиты ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21 TEA-морденит и другие подобные материалы.

Катализатор второй ступени можно активировать путем основного обмена с солями аммония с последующим обжигом в присутствии воздуха при 538°C в течение 0,25-24,0 ч.

Можно использовать цеолиты природного происхождения, обработанные водяным паром, экстракцией окиси алюминия и обжигом. Такими минералами природного происхождения являются ферриерит, бревстерит,

Для определения эффективности катализатора второй ступени используют тест эффективности по показателю затрудненности. Последний определяют путем непрерывного пропуска смеси равных весовых количеств п-гексана и 3-метилпентана над образцом катализатора весом 1 г или менее при атмосферном давлении по следующей методике. Образец катализатора в форме шариков или продукта экструзии измельчают до размеров частиц крупного песка и помещают в стеклянную трубку. Перед испытанием катализатор обрабатывают потоком воздуха при 538°C в течение не менее 15 мин, затем продувают струей гелия и доводят температуру до 510°C с целью обеспечения конверсии 10-60%. Смесь углеводородов пропускают над катализатором с объемной скоростью подачи 1,0 ч<sup>-1</sup> (1 об.ч. углеводорода на 1 об. ч. катализатора в 1 ч) при разбавлении гелием до получения молярного соотношения гелий: углеводороды, равного 4:1. Через 20 мин образец вытекающего потока анализируют с применением газовой хроматографии, что наиболее удобно, для определения непревращенных углеводородов.

Показатель затрудненности подсчитывают следующим образом:

рит, стильбит, дахиардит, эпистильбит, геуландит и клиноптилолит.

Такие катализаторы можно применять в водородной форме или подвергать их основному обмену, пропитывать для введения дополнительно катиона аммония или металла. Желательно после основного обмена подвергать катализатор обжигу. В качестве катионов металлов используют катион любого металла 1-VIII групп Периодической системы. Однако в случае применения катионов металлов группы 1A содержание катионов не должно быть таким, чтобы происходила дезактивация катализатора. Например, цеолит типа HZSM-5, катионы которого полностью замещены на катионы натрия, не пригоден для описываемого способа.

В способе используют катализаторы, кристаллы которых в водородной форме имеют плотность не менее 1,6 г/см<sup>3</sup>.

**Пример 1.** Пример иллюстрирует применение катализатора, содержащего окислы меди, цинка, хрома и лантана, и катализатора дегидратации для конверсии окиси углерода и водорода.

Смесь 228,14 ч. нитрата двухвалентной меди, 136,52 ч. нитрата цинка, 19,23 ч. окиси хрома и 21,63 ч. нитрата лантана растворяют в 500 ч. воды при 90°C. Затем добавляют раствор 400 ч. карбоната натрия для соосаждения металла. Продукт высушивают и обжигают в течение 8 ч при 265°C.

Полученную смесь окислов в смеси с равным количеством  $\gamma$ -глинозема контактируют со смесью водорода и окиси углерода при 316°C, давлении 50 атм, объемной скорости 7500 ч<sup>-1</sup>. Получают продукт, содержащий, вес. %: 37 моноокси углерода, 20 двуокиси углерода, 1,3 воды, 1,8 метанола и 18,9 диметилового эфира.

**Пример 2.** Пример иллюстрирует использование на первой стадии одного катализатора синтеза метанола.

Синтез-газ контактируют с катализатором, содержащим окислы цинка, меди, хрома и лантана. Первую стадию осуществляют при молярном отношении окиси углерода к водороду 0,25, температуре 316°C, давлении 50 атм, объемной скорости 6000 ч<sup>-1</sup>. Получают промежуточный продукт состава, вес. %:

Метанол	17,02
Окись углерода	50,87
Водород	16,39
Вода	15,73
Двуокись углерода	Следы
Конверсия углерода	14,9%

Этот продукт контактируют с катализатором типа HZSM-5 при 371°C и объемной скорости 1,0 ч<sup>-1</sup>.

Выход жидкого продукта (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) 8,9% (в расчете на конвертируемую моноокись углерода).

**Пример 3.** Способ проводят в условиях примера 1, но на первой стадии используют смесь 1 ч. описанного катализатора и 1 ч. катализатора дегидратации  $\gamma$ -глинозема. Состав промежуточного продукта, вес. %:

Диметиловый эфир	25
Моноокись углерода	15
Водород	15
Вода	1
Двуокись углерода	29
Конверсия углерода в органические углеводороды	42,0%

Выход жидкого продукта (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) на второй стадии 25,2 вес. % (в расчете на конвертируемую моноокись углерода).

**Пример 3.** Способ проводят в условиях примера 2, изменив режимные условия первой стадии: температура 250°C, давление 50 атм, объемная скорость подачи сырья 2900 ч<sup>-1</sup>.

Выход жидкого продукта (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) на второй стадии 39,6% (в расчете на конвертируемую моноокись углерода).

**Пример 4.** Синтез-газ (H<sub>2</sub>: CO = 2) контактируют с катализатором, содержащим окись меди, активированную 1% щелочи (в виде окиси натрия), при температуре 230°C, давлении 84,4 кг/см<sup>2</sup>, объемной скорости 10000 ч<sup>-1</sup>. Скорость получения метанола 28 моль на 1 л катализатора в 1 ч. Полученный метанол контактируют с катализатором типа HZSM-5 при объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup>, температуре 383,3°C, манометрическом давлении 0 кг/см<sup>2</sup>. Состав полученного продукта следующий, вес. %:

Метан	1,96
Этан	0,36
Этилен	2,27
Пропан	6,23
Пропилен	4,46
Изобутан	15,04
n-Бутан	3,62
Бутены	4,60
Изопентан	8,25
n-Пентан	1,10
Пентены	1,99
C <sub>6</sub>	11,27
C <sub>7</sub> <sup>+</sup>	7,73
Бензол	0,78
Толуол	2,80
Этилбензол	0,67
Ксилолы	9,44
Ароматические углеводороды	
C <sub>9</sub>	11,20
C <sub>10</sub>	6,01
C <sub>n</sub>	0,24
Всего C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	61,48
Всего ароматических углеводородов	31,14

Октановое число жидкой фракции C<sub>5</sub><sup>+</sup> 98,8.

**Пример 5.** Синтез-газ (H<sub>2</sub>: CO = 4) контактируют с катализатором, содержащим 74% окиси цинка и 23% окиси хрома (шестивалентного хрома), при температуре 315,6°C, давлении 52,7 кг/см<sup>2</sup>, объемной скорости 5000 ч<sup>-1</sup>. Скорость получения метанола 4 моль на 1 л катализатора в 1 ч. Полученный метанол

контактируют с катализатором типа HZSM-5 при объемной скорости жидкости  $1 \text{ ч}^{-1}$ , температуре  $387,2^\circ\text{C}$  и давлении  $0 \text{ кг/см}^2$ . Конверсия 99%. Полученный продукт имеет следующий состав, вес. %:

Метан	0,51
Этан	0,23
Этилен	2,49
Пропан	4,63
Пропилен	4,77
Изобутан	12,52
n-Бутан	4,91
Бутены	4,44
Изопентан	7,84
n-Пентан	2,04
Пентены	2,27
$\text{C}_6^+$	14,25
$\text{C}_7^+$	9,95
Бензол	1,75
Толуол	2,75
Этилбензол	0,82
Ксилолы	9,33
Ароматические углеводороды	10,79
$\text{C}_9$	3,65
$\text{C}_{10}^+$	0,05
Всего $\text{C}_5^+$	65,49
Всего ароматических углеводородов	29,14
Октановое число жидкой фракции $\text{C}_5^+$	97,9.

Пример 6. Синтез-газ ( $\text{H}_2:\text{CO} = 2,7$ ) контактируют с катализатором, содержащим 60% окиси меди и 40% окиси цинка, при  $370^\circ\text{C}$ , манометрическом давлении  $210,9 \text{ кг/см}^2$  и объемной скорости  $10000 \text{ ч}^{-1}$ . Скорость получения метанола 20 моль на 1 л катализатора в 1 ч. Полученный метанол контактируют с катализатором типа HZSM при объемной скорости жидкости  $1 \text{ ч}^{-1}$  при  $388,3^\circ\text{C}$  и манометрическом давлении  $0 \text{ кг/см}^2$ .

Полученный продукт имеет следующий состав, вес. %:

Метан	0,53
Этан	0,22
Этилен	3,10
Пропан	4,60
Пропилен	6,16
Изобутан	12,43
n-Бутан	3,13
Бутены	6,99
Изопентан	8,72
n-Пентан	1,42
Пентены	3,26
$\text{C}_6$	13,37
$\text{C}_7^+$	9,53
Бензол	1,05

Толуол	2,14
Этилбензол	0,35
Ксилолы	7,69
Ароматические углеводороды	9,74
$\text{C}_9$	5,44
$\text{C}_{10}^+$	0,12
Всего $\text{C}_5^+$	62,83
Всего ароматических углеводородов	26,52.
Октановое число жидкой фракции $\text{C}_5^+$	98,0.

Пример 7. Синтез-газ ( $\text{H}_2:\text{CO} = 4$ ) контактируют с катализатором, содержащим 30% окиси меди и 20% окиси цинка, на носителе, включающем равные весовые количества двуокиси кремния и окиси магния, при температуре  $315,6^\circ\text{C}$ , манометрическом давлении  $52,7 \text{ кг/см}^2$  и объемной скорости  $1100 \text{ ч}^{-1}$ . Состав полученного продукта, вес. %:

Водород	16,5
Окись углерода	15,1
Двуокись углерода	23,5
Вода	4,4
Метанол	4,5
Диметилловый эфир	36,0

Воду, метанол и диметилловый эфир отделяют фракционированием и конденсацией и полученную смесь контактируют с катализатором типа HZSM-5 при объемной скорости жидкости  $1 \text{ ч}^{-1}$ , температуре  $388,3^\circ\text{C}$  и манометрическом давлении  $0 \text{ кг/см}^2$ . Конверсия метанола и диметиллового эфира более 99%. Полученный продукт имеет следующий состав, вес. %:

Метан	1,63
Этан	0,34
Этилен	0,90
Пропан	9,14
Пропилен	2,28
Изобутан	17,29
n-Бутан	4,74
Бутены	1,69
Изопентан	10,36
n-Пентан	1,52
Пентены	0,0
$\text{C}_6$	8,41
$\text{C}_7^+$	5,03
Бензол	0,78
Толуол	4,80
Этилбензол	1,24
Ксилолы	11,68
Ароматические углеводороды	11,36
$\text{C}_9$	6,41
$\text{C}_{10}$	0,39
$\text{C}_{11}$	

Всего $C_5^+$	62,00
Всего ароматических углеводородов	35,68.
Октановое число жидкой фракции $C_7^+$	98,4.

Таким образом, способ согласно изобретению позволяет получать целевой продукт высокого качества.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я 10

1. Способ получения синтетического бензина каталитической конверсией синтез-газа при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения качества целевого продукта, процесс проводят путем контактирования синтез-газа на первой стадии с окисным катализатором синтеза метанола из окиси углерода и водорода и твердым кислотным неорганическим катализатором дегидратации при  $149-372^\circ C$  с последующим

контактированием на второй стадии продуктов первой стадии при  $260-455^\circ C$  с кристаллическим алюмосиликатным цеолитом с соотношением окись кремния: окись алюминия 12:3000, характеризующимся отношением констант скоростей первого порядка при крекинге *n*-гексана и 3-метилпентана при температуре крекинга  $288-510^\circ C$ , равным 1-12.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окисного катализатора синтеза метанола используют смесь окислов меди, хрома, цинка и лантана, взятых в количестве 50-70; 5-15; 15-25; 5-15 вес.ч. соответственно.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии, т. 1. М., 1963, с. 175-176.

2. Петров А. Д. Химия моторных топлив. М., 1953, с. 211.

Составитель Н. Королёва

Редактор З. Бородкина Техред Э. Чужик Корректор М. Демчик

Заказ 6215/1

Тираж 517

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий

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

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