

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 599832

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (61) Дополнительное к авт. свид-ву -  
(22) Заявлено 01.03.76 (21) 2328270/04  
с присоединением заявки № 2329757/04  
(23) Приоритет -  
(43) Опубликовано 30.03.78. Бюллетень № 12  
(45) Дата опубликования описания 30.03.78

(51) М. Кл. <sup>3</sup> 23/78

~~B 01 J 23/10~~  
~~B 01 J 23/76~~  
B 01 J 29/04  
~~H C 07 C 1/04~~

(53) УДК 66.097.3  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

А. Л. Лapidус, Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, В. Д. Межов,  
С. В. Мацота, Л. Б. Кандыба, А. П. Селицкий, И. С. Сухотерин,  
К. Н. Соколов, В. И. Машинский, И. В. Гусева, А. С. Геймал,  
И. И. Вакуленко, Р. С. Арзуманова и С. А. Лопаткина

(71) Заявители

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР  
и Новочеркасский завод синтетических продуктов

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ  
ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

1

Изобретение относится к области производства катализаторов, в частности к производству катализатора для синтеза углеводорода и водорода.

Известен катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, включающий кобальт, окись марганца и кизельгур. Контракция газа на этом катализаторе достигает 50-55%, выход жидких углеводородов 130-150 г/нм<sup>3</sup>.

Однако содержание церезинов в продуктах синтеза невысокое, 15-20%.

Известен также катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, содержащий кобальт, окись магния и двуокись циркония на носителе, в качестве которого применяют природный кизельгур. Контракция газа на таком катализаторе составляет 70%, выходы углеводородов 90-100 г/нм<sup>3</sup>.

Однако церезинов содержится в продуктах синтеза только 25-27%, температура их каплепадения 100°C.

Прототипом изобретения является катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, включающий кобальт, окись магния и носитель - синтетические цеолиты типов А, X, Y или морденит. На этом катализаторе при атмосферном давлении концентрация га-

2

за составляет 70,0-86,5%, а выходы углеводородов 140-160 г/нм<sup>3</sup>.

Однако у такого катализатора селективность в отношении образования высокоплавких церезинов невысокая.

С целью повышения селективности катализатора в отношении образования высокоплавких церезинов предлагается катализатор, содержащий 28-31,4 вес. % кобальта, 1,1-3,0 вес. % окиси магния на носителе, в качестве которого используют синтетический аморфный алюмосиликат или смесь алюмосиликата с 7-20% цеолита.

С целью повышения стабильности катализатора, он дополнительно содержит 3,1-4,1 вес. % двуокиси циркония.

Катализаторы, содержащие алюмосиликаты в качестве носителя, отличаются высокой активностью и селективностью в отношении образования высокоплавких церезинов. В отличие от кобальтовых катализаторов, имеющих в своем составе кизельгуры, катализаторы, включающие синтетические алюмосиликаты, обеспечивают получение больших количеств углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> изобретения. Выходы жидких углеводородов на предлагаемых катализаторах достигают 167,8 г/нм<sup>3</sup> содержание церезинов в продуктах син-

теза 46%, а содержание углеводов изоостроения 15-18%.

Катализатор готовят путем осаждения соединений кобальта, магния и циркония на носитель с последующим восстановлением водородом.

**П р и м е р 1.** В нагретый до 95°C водный раствор соды концентрации 99,94 г/л, содержащий 134,55 г карбоната натрия, вводят в виде порошка 23,4 г гидрокарбоната циркония, содержащего 5,85 г двуокиси циркония, при интенсивном перемешивании, а затем добавляют предварительно нагретый до 95°C раствор нитратов кобальта и магния в течение ~2 мин. Раствор содержит 58,5 г кобальта (концентрация 39 г/л) и 5,31 г окиси магния (концентрация 3,54 г/л). Смесь при 95°C интенсивно перемешивают 1 мин, определяют pH, равное 8,4, и добавляют 117 г измельченного аморфного алюмосиликата Грозненского завода, предварительно прогретого в токе воздуха при 450°C в течение 4 ч. Полученную суспензию перемешивают еще 3 мин, фильтруют и промывают 30 мин водой (8 л) при 80°C до отрицательной реакции на ион  $\text{NO}_3^-$ . Затем катализатор формуют, сушат 4 ч при 110°C и обрабатывают водородом с объемной скоростью 3000 ч<sup>-1</sup> при 400-405°C 35 мин. Степень восстановления кобальта в катализаторе 55,2%. Полученный катализатор состава, вес. %: кобальт 31, окись магния 2, двуокись циркония 4, алюмосиликат 63 в количестве 100 мл загружают в реакционную трубку и испытывают в течение 288 ч непрерывной работы в синтезе углеводов из окиси углерода и водорода. При давлении 9,5 ати, 170°C, объемной скорости 96 ч<sup>-1</sup> и соотношении окись углерода: водород в исходном газе, равном 2, контракция газа составляет 54,3%, выход жидких углеводов 159 г/м<sup>3</sup>, содержание церезина в продуктах синтеза 40,1%.

**П р и м е р 2.** Катализатор, содержащий, вес. %: кобальт 30, окись магния 3,0, двуокись циркония 4,1 и алюмосиликат Уфимского завода 62,9, приготовленный аналогично примеру 1, испытывают в синтезе углеводов из окиси углерода и водорода 96 ч непрерывной работы. При 174°C, давлении 8,5 ати, объемной скорости 100 ч<sup>-1</sup> и соотношении окись углерода: водород в исходном газе, равном 2,14, контракция газа составляет 58%, выход жидких углеводов 137 г/м<sup>3</sup>, содержание церезина в продуктах синтеза 48,5%.

**П р и м е р 3.** В нагретый до 95°C водный раствор соды концентрации 103,6 г/л, содержащий 134,5 г карбоната натрия, вводят в виде порошка 23,7 г гидрокарбоната циркония, содержащего 5,9 г двуокиси циркония, при интенсив-

ном перемешивании, а затем добавляют в течение 3 мин предварительно нагретый до 95°C раствор нитратов кобальта и магния. Раствор содержит 59,25 г кобальта (концентрация 39,5 г/л) и 5,0 г окиси магния (концентрация 4,72 г/л). При 95°C смесь интенсивно перемешивают 1 мин, определяют pH, равное 8,8, и добавляют 118,5 г носителя синтетического алюмосиликата, наполненного цеолитом и содержащего 2,9 вес. % окислов редкоземельных элементов, марки ЦЕОКАР-2 производства Грозненского завода. Носитель предварительно прогревают 4 ч в токе воздуха при 400°C и измельчают до размера частиц 1 мм. Полученную суспензию перемешивают 3 мин, фильтруют и промывают 40 мин водой (8 л) при 80°C до отрицательной реакции на ион  $\text{NO}_3^-$ . Затем катализатор формуют, сушат 4 ч при 110°C и обрабатывают водородом с объемной скоростью 3000 ч<sup>-1</sup> при 380-400°C 20 мин. Степень восстановления кобальта в катализаторе 41,6%. Полученный катализатор, содержащий, вес. %: кобальт 31,4, окись магния 2,6, двуокись циркония 3,1, носитель 62,9, в количестве 100 мл загружают в реакционную трубку и испытывают в синтезе углеводов окиси углерода и водорода в течение 168 ч непрерывной работы. При давлении 9,5 ати 174°C, объемной скорости 130 ч<sup>-1</sup> и соотношении окись углерода: водород в исходном газе, равном 2, контракция газа составляет 51,4%, выход жидких углеводов 147,5 г/м<sup>3</sup>, содержание церезина в продуктах синтеза 44,5%. Температура каплепадения церезина 100-107°C.

**П р и м е р 4.** К нагретому до 95°C водному раствору соды концентрация 99,94 г/л, содержащему 134,55 г карбоната натрия, при интенсивном перемешивании добавляют нагретый до 95°C раствор нитратов кобальта и магния в течение 2,5 мин. Раствор содержит 58,5 г кобальта (концентрация 39 г/л) и 5,31 г окиси магния (концентрация 3,54 г/л). Смесь перемешивают 1 мин, определяют pH, равное 8,4, и добавляют 117 г измельченного аморфного алюмосиликата Грозненского завода, предварительно прогретого в токе воздуха при 450°C в течение 4 ч. Полученную суспензию перемешивают еще 3 мин, фильтруют и промывают водой (8 л) при 85°C 45 мин до отрицательной реакции на ион  $\text{NO}_3^-$ . Затем катализатор формуют, сушат при 105-110°C 3 ч и обрабатывают 30 мин водородом с объемной скоростью 3000 ч<sup>-1</sup> при 360-400°C. Степень восстановления кобальта в катализаторе 52,5%. Полученный катализатор, содержащий, вес. %: кобальт 28,6, окись магния 1,1, остальное алюмосиликат, в количестве 100 мл загружают в реакционную трубку и испы-

тывают в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода в течение 216 ч непрерывной работы. При давлении 9,5 ати, объемной скорости  $98 \text{ ч}^{-1}$ ,  $170^\circ\text{C}$  и соотношении окись углерода:водород в исходном газе, равном 2, контракция газа составляет 53,7%, выход жидких углеводородов  $167,8 \text{ г/нм}^3$ , содержание церезина в жидких продуктах 43%. Температура каплепадения церезина  $107^\circ\text{C}$ . Содержание углеводородов изостроения в продуктах синтеза 15%.

**Пример 5.** К нагретому до  $95^\circ\text{C}$  водному раствору соды концентрации 104 г/л, содержащему 134,55 г карбоната натрия, при интенсивном перемешивании в течение 2,5 мин добавляют нагретый до  $95^\circ\text{C}$  раствор нитратов кобальта и магния. Раствор содержит 58,5 г кобальта (концентрация 4,11 г/л). Смесь перемешивают 1 мин, определяют pH, равное 8,4 и затем добавляют 117 г носителя - алюмосиликата шарикового, наполненного цеолитом Уфимского нефтеперерабатывающего завода (АШНЦ-3), предварительно измельченного и прогретого в токе воздуха при  $450^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Полученную суспензию перемешивают еще 3 мин, фильтруют и промывают 40 мин водой (8 л) при  $80^\circ\text{C}$  до отрицательной реакции на ион  $\text{NO}_3^-$ , затем катализатор формуют, сушат 4 ч при  $105-110^\circ\text{C}$  и обрабатывают 40 мин водородом с объемной скоростью  $3000 \text{ ч}^{-1}$  при  $420-430^\circ\text{C}$ . Степень восстановления кобальта в катализаторе 56,9%. Полученный катализатор, содержащий, вес. %: кобальт 30,0, окись магния 2,0, остальное носитель-алюмосиликат, в количестве 100 мл загружают в реакционную трубку и испытывают в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода в течение 216 ч непрерывной работы. При давлении 9,5 ати, объемной скорости  $98 \text{ ч}^{-1}$ ,  $163^\circ\text{C}$  и соотношении окись углерода: водород в исходном газе, равном 2, контракция газа составила 53,2%, а выход жидких углеводородов  $153,8 \text{ г/нм}^3$ , содержание церезина в продуктах синте-

за 46,0%. Температура каплепадения церезина  $105,5^\circ\text{C}$ . Содержание углеводородов изостроения 18%.

**Пример 6.** К нагретому до  $95^\circ\text{C}$  раствору соды концентрации 104 г/л, содержащему 136,3 г карбоната натрия, при интенсивном перемешивании в течение 1 мин 45 с добавляют раствор нитратов кобальта и магния, предварительно нагретый до  $95^\circ\text{C}$ . Раствор содержит 59,25 г кобальта (концентрация 39,5 г/л) и 7,08 г окиси магния (концентрация 4,72 г/л). Смесь перемешивают 1 мин, определяют pH, равное 8,8, и добавляют 118,5 г предварительно измельченного и прогретого при  $450^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в токе воздуха носителя - ЦЕОКАР (цеолитсодержащий алюмосиликат с добавками 2,9% окислов редкоземельных элементов) производства Грозненского завода. Полученную суспензию перемешивают еще 3 мин, фильтруют и отмывают катализатор от ионов  $\text{NO}_3^-$  водой (8 л) при  $80^\circ\text{C}$  в течение 45 мин. Затем катализатор сушат 4 ч при  $105-110^\circ\text{C}$  и обрабатывают 30 мин водородом с объемной скоростью  $3000 \text{ ч}^{-1}$  при  $400^\circ\text{C}$ . Степень восстановления кобальта в катализаторе 51,0%. Полученный катализатор, содержащий, вес. %: кобальт 31,0, окись магния 2,3, остальное - носитель, загружают в реакционную трубку в количестве 100 мл и испытывают в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода под давлением 9,5 ати в течение 168 ч непрерывной работы. При  $172^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $138 \text{ ч}^{-1}$  контракция составила 57,1%, выход жидких углеводородов  $142,7 \text{ г/нм}^3$ , содержание церезинов в жидких продуктах 44,3 вес. %, температура каплепадения церезина  $104^\circ\text{C}$ .

В таблице приведены данные испытаний при давлении 9,4 ати и  $172-174^\circ\text{C}$ , позволяющие сопоставить предложенные катализаторы с известными кобальт-цеолитными катализаторами в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода.

Катализатор	Выход жидких углеводородов, г/нм	Содержание церезинов в продуктах реакции, вес. %
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{цеолит CaY}^*$	120,0	30,0
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{цеолит NaY}^*$	95,0	27,6
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{ZrO}_2 = \text{кизельгур}$	100,0	27,0
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{аморфный синтетический алюмосиликат}$	167,8	43,0
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{ЦЕОКАР}^{**}$	142,7	44,3
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{АШНЦ} = 3^{***}$	153,8	46,0
$\text{Co} = \text{MgO} = \text{ZrO}_2 = \text{аморфный синтетический алюмосиликат}$	159,0	40,1

\* Эталон

\*\* Аморфный алюмосиликат, содержащий 16% цеолита и 2,9% окислов редкоземельных элементов.

\*\*\* Аморфный алюмосиликат, содержащий 18% цеолита.

## Формула изобретения

1. Катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, содержащий кобальт и окись магния на носителе, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности катализатора в отношении образования высокоплавких церезинов, в качестве носителя он содержит синтетический аморфный алюмосиликат или смесь алюмо-

силиката с 7-20% цеолита при следующем содержании компонентов, вес. %:

Кобальт	28,0-31,4
Окись магния	1,1-3,0
Носитель	Остальное

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что, с целью повышения стабильности, он дополнительно содержит двуокись циркония в количестве 3,1-4,1 вес. %.

Составитель Н. Путова  
 Редактор В. Мирзаджанова Техред М. Борисова Корректор А. Власенко

Заказ 1904/61 Тираж 964 Подписное  
 ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР  
 по делам изобретений и открытий  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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