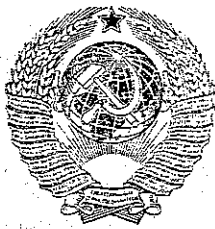


Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 635856

- (61) Дополнительный к патенту —
(22) Заявлено 13.10.76 (21) 2409352/23-04
(23) Приоритет — (32) 17.10.75
(31) Р 2546587.6 (33) ФРГ
(43) Опубликовано 30.11.78. Бюллетень № 44
(45) Дата опубликования описания 30.11.78

(51) М.Кл.² В 01 J 23/70
В 01 J 37/16//
С 10 K 1/00

(53) УДК 66.097.3
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Вильгельм Фогт, Херманн Глазер и Юрген Кох
(ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
«Хёхст АГ»
(ФРГ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА ВОДОРОДОМ

Изобретение относится к способу получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом с образованием в основном смеси C_1 — C_4 -углеводородов.

Этилен является наиболее важным из низших углеводородов, которые применяются в качестве исходных продуктов для получения многочисленных вторичных продуктов. Кроме основного источника сырья — нефти, для получения этилена предлагается водяной газ, образующийся при взаимодействии угля с водяным паром при высоких температурах.

При каталитическом гидрировании окиси углерода образуются главным образом все углеводороды олефинового и парафинового ряда в различных количествах в зависимости от того, какой катализатор и какие реакционные условия применяются.

Известен способ приготовления железного катализатора для восстановления окиси углерода путем сжигания железа в струе кислорода с одновременным добавлением смеси промоторов — окисей никеля, меди, магния, кремния с последующим восстановлением водородом или азотоводородной смесью при $500^\circ C$ [1].

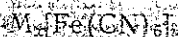
Прототипом изобретения является способ получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом с образо-

ваннем в основном смеси C_1 — C_4 -углеводородов [2], включающий обработку соединения железа и/или меди водородом или смесью водорода с окисью углерода, что способствует образованию олефинов и уменьшает долю метана. Известные катализаторы представляют собой так называемые катализаторы осаждения. Для их приготовления, например, металлы растворяют в азотной кислоте и быстро осаждают при нагревании (горячими) с помощью раствора карбоната щелочного металла. После осаждения осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают при $110^\circ C$, измельчают и просеивают. Восстановление просеянного материала осуществляют путем пропускания водорода или синтез-газа при $225^\circ C$ и давлении 10 атм.

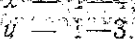
Однако такие катализаторы в отношении образования низших олефиновых углеводородов недостаточно селективны; так, доля C_2 — C_4 -углеводородов составляет лишь 0,22—0,35 об. %.

С целью получения катализатора повышенной селективности предлагается способ получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом с образованием в основном смеси C_1 — C_4 -углеводородов, включающий обработку соединения железа и/или меди водородом или смесью

водорода с окисью углерода, в котором в качестве соединения железа и/или меди используют комплексную соль общей формулы



где M — ион железа и/или меди,



обработку ведут при $315-385^\circ\text{C}$, давлении $5-10$ атм в течение $2-20$ ч и при молярном соотношении в смеси водорода и окиси углерода от $3:1$ до $1:2$.

Предложенные катализаторы обладают повышенной селективностью в отношении образования низших олефиновых углеводородов, так содержание C_2 -углеводородов составляет $2,0-3,4$ об. %.

Предпочтительен катализатор, полученный при обработке комплексной соли, например $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, $Cu_4[Fe(CN)_6]_3$, $Cu_2[Fe(CN)_6]_3$, по меньшей мере стехиометрическим количеством водорода или смесью водорода и окиси углерода в молярном соотношении $3:1-1:2$ при $315-385^\circ\text{C}$, давлении $5-10$ атм в течение $2-20$ ч, при этом происходит восстановление элементов железа и меди.

Катализатор может быть, например, в виде таблеток или зерен или он может быть нанесен на носитель, как окись алюминия, кремневая кислота, кизельгур, асбест, стекловолокно, минеральные глины, пемзу или активный уголь. В случае получения катализатора на носителе доля каталитически активного компонента на веществе-носителе предпочтительно $\sim 20-96$ вес. % по отношению к общему весу каталитически активных компонентов и носителя.

Так как целевой катализатор является катализатором осаждения, то комплексную соль получают путем осаждения из водного раствора ферроцианида щелочного металла с помощью водного раствора соли железа и/или меди, а также путем отделения и высушивания соли.

Пример 1. Пемзу с величиной зерна $2-3$ мм взоят в насыщенный при 80°C водный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, находящуюся выше уровня пемзы жидкость сливают, затем высушивают и добавляют стехиометрический избыток водного раствора $FeCl_3$. Выпадающую в осадок голубую массу отфильтровывают, промывают водой и сушат 20 ч в сушильном шкафу при 120°C . 30 г просушенного продукта помещают в облицованную медью трубу диаметром 16 мм и затем в течение 3 ч восстанавливают водородом при $250-300^\circ\text{C}$ при давлении 5 атм. Через полученный катализатор ежедневно пропускают 30 л (при нормальных условиях) смеси H_2 с CO в молярном соотношении $1:1$ при давлении 10 атм и 385°C . Выходящий из реактора газ содержит, об. %:

этилен и этан $1,8$; метан $7,2$; C_3 -углеводороды 1 ; C_4 -углеводороды $0,8$. Жидкие углеводороды не образуются. Гидрирование протекает с одновременным образованием CO_2 .

При изменении мольного соотношения $H_2:CO$ $1:1$ на $3:1$ и сохранении остальных условий, при неизменных количествах C_2-C_4 -углеводородов получают $9,3$ об. % метана. Образование CO_2 уменьшается в пользу образования воды.

Пример 2. Методика аналогична примеру 1. Готовят пропитанный $K_4[Fe(CN)_6]$ пемзовый гранулят, который вносят в водный раствор $FeSO_4$ и $CuSO_4$ в мольном соотношении $1:1$. Нанесенный на пемзовый гранулят цианидный комплекс суммарно соответствует примерно формуле $Cu_4[Fe(CN)_6]_3$. Через высушенный гранулят ежедневно пропускают 30 л смеси H_2 с CO в мольном соотношении $1:1$ при 345°C и давлении $9,5$ атм. Отработавший газ реактора содержит, об. %: C_2 - $2,4$; C_3 - $1,3$; C_4 -углеводороды $1,1$; метан $6,4$.

Пример 3. В суспензии из 90 г высокодисперсной кремниевой кислоты в 2 л воды растворяют $0,5$ моль $K_4[Fe(CN)_6]$, затем примешивают раствор $0,5$ моль $CuSO_4$ и $0,5$ моль $FeSO_4$. Образовавшийся осадок отфильтровывают вместе с кремниевой кислотой, тщательно промывают водой и высушивают. Через 30 г полученного продукта при 340°C и давлении $9,5$ атм ежедневно пропускают 30 л смеси H_2 с CO в молярном соотношении $1:1$. Получают отработавший газ, который содержит, об. %: C_2 - $4,4$; C_3 - $2,2$; C_4 -углеводороды $1,2$; метан $13,2$. Жидкие высшие углеводороды не образуются. Реакция протекает с образованием CO_2 .

Пример 4. Методика аналогична примеру 3, но промывку водой смесь смешивают с 5 вес. % (по отношению к сухому весу) 28 %-ного водного раствора силиката калия, высушивают и размельчают. Путем пропускания газовой смеси H_2 с CO через высушенный продукт при 360°C происходит восстановление цианидного комплекса в каталитически активные вещества, а также образованием реакционного газа, содержащего, об. %: C_2 -углеводороды $3,5$; метан $9,6$.

Пример 5. Методика аналогична примеру 3, но вместо кремниевой кислоты (аэросила) применяют гидрат глинозема (продается под названием «Condea», фирма «Petrochemie Gesellschaft mbH»). При 315°C получают реакционный газ с $2,8$ об. % C_2 -углеводородов и $7,8$ об. % метана.

Пример 6. Водный раствор 2 моль $CuSO_4$ смешивают с водным раствором 1 моль $K_4[Fe(CN)_6]$ и осаждают ферроцианид меди приблизительной формулы $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и прессуют в таблетки. Через 30 г таблеток ежедневно пропускают 30 л смеси H_2 с CO в молярном соотношении $3:1$ при 360°C и давлении $9,5$ атм, получают реакционный газ с

2,66 об. % C_2 -углеводородов и 11,7 об. % метана. При гидрировании образуется вода.

Пример 7. Из водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ в котором суспендирована мелкозернистая пемза, осаждают ферроцианид меди путем внесения водного раствора $CuSO_4$, который осаждается в свою очередь на пемзе. Смесь из пемзы и ферроцианида меди отфильтровывают, промывают водой и высушивают при $60^\circ C$. Через 30 г полученного продукта

ежечасно пропускают 30 л смеси H_2 с CO в мольном соотношении 3:1 при $320^\circ C$ и давлении 9,5 *ати*. Реакционный газ содержит 3 об. % C_2 -углеводородов и 10,5 об. % метана. Содержавшийся в прореагировавшем CO -газе кислород находится в виде CO_2 .

Пример 8. В раствор 0,5 моль $K_4[Fe(CN)_6]$ в 2 л воды суспендируют 90 г аэросила R. В суспензию примешивают раствор 1 моля $CuSO_4$ и 2 л воды и осаждают $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Суспензию отфильтровывают, остаток на фильтре промывают водой и высушивают. Через высушенный продукт при $320^\circ C$ и давлении 9,5 *ати* еже- 20 часно пропускают 30 л газового потока H_2 с CO в мольном соотношении 1:1. После восстановления высушенного продукта до каталитически активных веществ катализатор дает реакционный газ состава, об. %: C_2 -2,7; C_3 -1,5; C_4 -углеводороды 0,7; метан 4,6.

Пример 9. Методика аналогична примеру 8, но вместо аэросила R применяют 35 Al_2O_3 (продается под названием «Окись алюминия CR » фирма «Дегусса», Франкфурт-на-Майне). Выходящий реакционный газ содержит 3,5 об. % C_2 -углеводородов и 11,5 об. % метана.

Пример 10. 0,5 моль $Cu(NO_3)_2$ растворяют в воде, смешивают с аммиаком, затем полученный темно-синий раствор обесцвечивают гидроксиламиногидратом, добавляют 0,125 моль $K_4[Fe(CN)_6]$ в 200 мл воды. Образовавшийся осадок белого цвета примерного состава $Cu_4[Fe(CN)_6]$ отфильтровывают, промывают водой, высушивают и прессуют в таблетки. Через 30 г 50 таблетированного продукта ежечасно пропускают 30 л смеси H_2 с CO в мольном соотношении 1:1 при $340^\circ C$ и давлении 9,5 *ати*. Образовавшийся реакционный газ содержит 2,5 об. % C_2 -углеводородов и 10 об. % метана.

Пример 11. 1,2 моль $Cu(NO_3)_2$ растворяют в воде, смешивают с аммиаком, полученный темно-синий раствор обесцвечивают гидроксиламинсульфитом. В этом растворе суспендируют 90 г аэросила, суспензию смешивают с водным раствором из 0,3 моль $K_4[Fe(CN)_6]$, фильтруют, оста-

ток на фильтре промывают водой и высушивают. Через 30 г высушенного продукта ежечасно пропускают 30 л газового потока H_2 с CO в мольном соотношении 1:1 при $325^\circ C$ и давлении 9,5 *ати*. Образовавшийся реактивный газ содержит 2,6 об. % C_2 -углеводородов и 11,2 об. % метана.

Пример 12. Методика аналогична примеру 11, но вместо аэросила R используют Al_2O_3 (окись алюминия CR фирмы «Дегусса»). Реакционный газ содержит 2,5 об. % C_2 -углеводородов и 9,2 об. % метана.

Пример 13 (сравнительный). Горячий раствор из 1 моль $Cu(NO_3)_2$, 0,5 моль $Fe(NO_3)_2$, 5 г $Zr(NO_3)_4$ и 2 г воды при интенсивном перемешивании соединяют с 2,5 л водного, содержащего 2 моль Na_2CO_3 раствора. Затем в смесь примешивают 100 г кизельгура. Образовавшийся осадок отсасывают, тщательно промывают водой и высушивают. 30 г высушенного продукта сначала восстанавливают водородом при $300^\circ C$ и давлении 5 *ати* в течение 2 ч, затем через катализатор 1 ч пропускают 30 л газовой смеси H_2 с CO в мольном соотношении 2:1.

В табл. 1 приведены данные о содержании в реакционном газе C_2 -углеводородов, метана и CO_2 в зависимости от температуры реакции при давлении 9,5 *ати*.

Таблица 1

Температура, $^\circ C$	Содержание, об. %		
	C_2 -углеводородов	CH_4	CO_2
350	0,22	0,33	0,93
390	0,35	1,60	1,64
410	0,33	1,65	1,55

Пример 14. 0,5 моль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,25 моль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 750 мл воды, затем в этом растворе суспендируют 260 г кремниевой кислоты, суспензию нагревают до $60^\circ C$ и при сильном перемешивании смешивают с раствором 0,5 моль $K_3[Fe(CN)_6]$ в 1 л воды. Полученный осадок в течение 30 мин при $60^\circ C$ выдерживают в маточном растворе, затем отделяют, промывают водой и сушат при $60^\circ C$. 10 г полученного продукта помещают в реактор давления и в течение 2 ч при $320^\circ C$ восстанавливают водородом при объемной скорости 1000 л H_2/l контакта в 1 ч. Температуру реакции понижают до $280^\circ C$ и водород заменяют смесью CO с H_2 , состоящей из 51 об. % CO и 49 об. % H_2 . Объем-

ная скорость — 1000 л газовой смеси/м² контакта в 1 ч. В табл. 2 приведен состав

отходящих газов в зависимости от температуры при давлении 10 бар.

Таблица 2

Температура, °С	Содержание, об. %					
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
280	46,2	5,1	0,4	0,2	0,1	0,1
300	42,0	9,8	0,8	0,5	0,1	0,1
310	32,2	19,2	1,9	0,8	0,5	1,1
330	24,0	26,6	3,8	1,0	1,0	1,9
340	19,8	29,6	4,9	1,2	1,2	2,4
350	16,4	32,0	6,2	1,3	1,5	2,6
370	14,6	33,1	8,2	1,7	1,7	2,9

Пример 15. 99 г $K_2[Fe(CN)_6]$ растворяют в суспензии 100 г SiO_2 в 1 л воды при комнатной температуре, затем добавляют раствор 121 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 500 мл воды. Получают красно-коричневый раствор, к которому добавляют 400 мл метанола, осадок отфильтровывают и сушат при 60°С в конвекционной сушильной камере. 15 г высушенного продукта восста-

навливают водородом при 320°С в течение 2 ч при давлении 10 бар, при этом количество отходящих газов составляет 10 мл. Затем температуру понижают до 280°С, и через катализатор пропускают газовую смесь из 50 об. % CO и 50 об. % H_2 . В табл. 3 приведено содержание C_2 -углеводорода, метана и CO_2 в зависимости от температуры при давлении 10 бар.

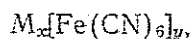
Таблица 3

Температура, °С	Содержание, об. %					
	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
280	1,5	23,0	0,4	0,1	0,4	0,1
300	2,6	26,5	0,6	0,2	0,6	0,1
320	4,3	27,2	0,8	0,3	0,9	0,2
340	8,0	34,2	1,4	0,6	1,7	0,3

Формула изобретения

$x - 1-4; y - 1-3,$

Способ получения катализатора для восстановления окиси углерода водородом с образованием в основном смеси C_1-C_4 -углеводородов, включающий обработку соединения железа и/или меди водородом или смесью водорода с окисью углерода, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной селективностью, в качестве соединения железа и/или меди используют комплексную соль общей формулы



где М — ион железа и/или меди;

обработку ведут при 315—385°С, давлении 5—10 атм в течение 2—20 ч при мольном соотношении в смеси водорода и окиси углерода от 3:1 до 1:2.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Авторское свидетельство СССР № 184815, кл. В 01 J 23/70, 1966.

2. Winnacker—Weingaestner, Chemische Technologie. München, «Carl Hauser», 1952, 1, s. 789.

Составитель В. Теплякова

Редактор В. Мирзаяджанова

Техред А. Камышникова

Корректор И. Симкина

Заказ 842/1270

Изд. № 735

Тираж 922

Полное

НПО Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Тип. Харьк. фил. пред. «Патент»