



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 667124

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 02.06.76 (21) 2364004/23-04

(23) Приоритет - (32) 02.06.75

(31) 582942 (33) США

Опубликовано 05.06.79. Бюллетень №21

Дата опубликования описания 05.06.79

(51) М. Кл.³

С 07 С 1/04

(53) УДК665.72
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Клэрэнс Дэйтон Чанг и Уильям Харри Лэнг
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Мобил Ойл Корпорейшн"
(США)

(54). СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изобретение относится к способам получения жидких углеводородов каталитической конверсией синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) и может быть использовано в химической промышленности.

Известен способ получения жидких углеводородов каталитической конверсией синтез-газа в присутствии металлических катализаторов при 200°C [1]. Получают продукт низкого качества, что требует дальнейшей его переработки.

Наиболее близким к изобретению является способ получения жидких углеводородов из синтез-газа в присутствии окисного ториевого катализатора при температуре $420-450^\circ\text{C}$ и давлении 300 атм [2].

Однако катализатор быстро теряет активность и дезактивируется в присутствии сернистых соединений.

Использованный катализатор сложно регенерировать.

Целью изобретения является повышение эффективности процесса.

Поставленная цель достигается способом получения жидких углеводородов каталитической конверсией синтез-газа путем контактирования последнего с катализатором - смесью окиси гаф-

ния или окиси циркония с кристаллическим алюмосиликатным цеолитом, имеющим отношение окиси кремния к окиси алюминия 12-3000 и характеризующимся отношением констант скоростей реакций первого порядка при крекинге n -гексана и 3-метилпентана при $288-510^\circ\text{C}$, равным 1-12, при содержании окиси гафния 0,1-80 вес.%, окиси циркония 0,1-80 вес.%.
5

Предпочтительно процесс проводят при $204-588^\circ\text{C}$ и используют сырье, содержащее сероводород.

Синтез-газ с катализатором при температуре $204-538^\circ\text{C}$, предпочтительно $260-454^\circ\text{C}$, и давлении 1-1000 атм, предпочтительно 3-200 атм. Объемная скорость $500-50000 \text{ ч}^{-1}$ при проведении процесса в кипящем слое. Катализатор может быть использован также в виде неподвижного слоя.
10
15
20

Эффективность цеолитов оценивают по "индексу ограничения", который определяют путем непрерывного пропускания смеси равных весовых количеств n -гексана и 3-метилпентана над навеской (1 г или менее) цеолита при атмосферном давлении по следующей методике.
25
30

ИЗДАТЕЛЬСТВО

ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Цеолит (таблетки или гранулы) размельчают, загружают в стеклянную трубку, пропускают поток воздуха, нагретого до 538°C, в течение 15 мин, промывают геллем и нагревают до 510°C для обеспечения конверсий 10-60%.

Смесь углеводородов пропускают над цеолитом с объемной скоростью 1,0 ч⁻¹ при разбавлении геллем до мольного отношения гелий: углеводороды равного 4:1.

Через 20 мин методом газовой хроматографии определяют содержание непрореагировавших углеводородов в реакционной смеси.

Индекс ограничения¹ определяют как отношение логарифма концентрации непрореагировавшего n-гексана к логарифму концентрации непрореагировавшего 3-метилпентана.

Индекс ограничения¹ близок к отношению констант скоростей первого порядка при крекинге этих углеводородов и для цеолитов, используемых в предлагаемом способе, составляет 1-12.

Индекс ограничения¹ для некоторых цеолитов:

Эрионит	38,0
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
ZSM-35	6,0
ТМА-оффертит	3,7
ZSM-38	2,0
ZSM-12	2,0
Beta	0,6
ZSM-4	0,5
Кислый морденит	0,5
Рей	0,4

Смесь аморфных двуокиси кремния и окиси алюминия обычно используют цеолиты ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, предпочтительнее цеолит ZSM-5.

Цеолиты активируют путем нагревания в атмосфере инерта при 538°C в течение 1 ч, затем проводят катионный обмен с солями аммония и прокалывают при 538°C на воздухе.

В качестве цеолитов могут быть использованы природные цеолиты после активирования и других способов обработки, таких, как катионный обмен, обработка паром, экстракция окиси алюминия и прокалывание.

К природным минералам, которые могут быть подвергнуты такой обработке, относятся ферриерит, брукстерит, стильбит, дакиардит, эпистильбит, нейландит и клиноптилолит.

Цеолиты могут быть использованы в водородной форме или их можно подвергать основному обмену, пропитывать для введения катионов аммония или металла I-VIII группы.

Желательно после основного обмена обжигать катализатор.

Однако при введении катионов металлов I A группы содержание катионов не

должно быть таким, чтобы происходила дезактивация катализатора. Например, цеолит типа HZSM-5, катионы которого полностью обменены на катионы натрия, не пригоден для предлагаемого способа.

В способе используют цеолиты, плотность которых в водородной форме составляет не менее 1,6 г/см³.

Плотность некоторых цеолитов, г/см ³	
Ферриерит	1,75
Морденит	1,70
ZSM-5, ZSM-11	1,79
Дакиардит	1,72
Клиноптилолит	1,71
Ломонтит	1,77
ZSM-5 (омега)	1,65
Гейландит	1,69
P	1,57
Оффертит	1,55
Левинит	1,54
Эрионит	1,51
Гмелинит	1,46
Чарбазит	1,45
A	1,30
У	1,27

Катализаторы могут быть получены различными способами. Два компонента могут быть по отдельности приготовлены в виде таблеток или гранул и затем смешаны в требуемых пропорциях. Размер частиц при использовании кипящего слоя катализатора 20-150 мк, при использовании неподвижного слоя катализатора - до 1,27 см. Компоненты могут быть взяты в виде порошка, из которого, затем получают таблетки или гранулы. Наполнители, такие, как глина, могут быть добавлены к указанной смеси. Возможно получение катализатора путем пропитки цеолита растворами солей металлов с последующей сушкой и прокалыванием другими методами, не приводящими к снижению степени кристалличности используемого цеолита.

Пример 1. Окись циркония получают термической обработкой оксала та циркония. Смесь окиси циркония и цеолита цирконий-ZSM-5 готовят в виде таблеток из порошка, полученного в результате перемешивания и размельчения в шаровой мельнице компонентов катализатора.

Синтез-газ (H₂: CO = 1) контактирует с катализатором при давлении 84,4 ати, температуре 426,7°C, объемной скорости (при нормальном давлении и температуре) по отношению к окиси циркония 1,3-1,5 ч⁻¹ и по отношению к общему реакционному объему 720-750 ч⁻¹.

В тех же условиях проводят опыт с использованием в качестве катализатора смеси тория и цеолита ZSM-5.

Анализ продуктов реакции показывает, что при использовании циркониевого катализатора образуется меньшее количество метана.

Проводят опыт № 1 при давлении 42,2 ати, температуре 426,7°C и весо-

вой скорости подачи синтез-газа по отношению к окиси циркония $1,30 \text{ ч}^{-1}$ в течение 20 ч. Затем непрерывно вводят в поток синтез-газа 3,0 вес. % сероводорода. Разновесное состояние устанавливается через 26 ч непрерывного ввода сероводорода (опыт № 2).

Как видно из данных табл.1, активность катализатора не уменьшается.

Незначительное увеличение конверсии определяется снижением весовой скорости подачи сырья во время этого опыта.

Выход метана увеличивается, выход ароматических углеводородов снижается.

В продуктах реакции обнаружен сульфид карбонила. Последнее указывает на то, что активность катализатора не уменьшается в присутствии этого соединения. Затем скорость подачи снижают до $0,26 \text{ ч}^{-1}$ (опыт № 3). Разновесное состояние устанавливается через 24 ч. При этом конверсия по сравнению с предыдущим опытом увеличивается почти в 3 раза, изменение селективности незначительно. В конце опыта № 3 сероводород удаляют из потока и работают в течение 22 ч (опыт № 4). При этом выход метана уменьшается, восстанавливается селективность катализатора по отношению к ароматическим углеводородам.

Из данных табл.1 следует, что сероводород является промотором реакции. Выход ароматических соединений в опыте № 4 выше, чем в опытах № 2 и № 3.

Т а б л и ц а 1

Показатель	Номер опыта			
	1	2	3	4
Условия опыта				
Весовая скорость, ч^{-1}	1,30	1,00	0,26	0,34
Время реакции, ч	20	46	70	92
Конверсия, %				
CO	8,0	10,6	28,9	16,3
H ₂	8,8	10,7	36,0	13,0

Продолжение табл. 1

Показатель	Номер опыта			
	1	2	3	4
Состав продуктов реакции, вес. %				
Углеводороды				
5 Метан	2,7	3,7	13,1	6,8
H ₂ O	1,8	1,1	2,8	0,2
CO ₂	3,6	8,2	14,1	9,1
10 CO	6,1	5,8	5,3	5,8
Сульфид карбонила	-	0,1	0,2	-
Состав углеводородов, вес. %				
15 Метан	3,6	11,2	10,2	5,5
Этан	7,9	8,5	11,7	12,4
Этилен	0,2	0,2	-	-
20 Пропан	12,6	19,6	13,6	12,1
Изобутан	1,0	2,1	0,5	0,7
n-Бутан	0,6	1,4	0,5	0,2
Пропилен	0,1	0,1	-	-
25 Бутены	-	-	-	-
C ₅ +	-	0,2	0,1	-
Ароматические углеводороды	74,0	56,7	63,4	69,1

Пример 2. В табл.2 приведены данные, полученные при использовании различных катализаторов и синтез-газа, содержащего и не содержащего сероводород.

35 Температура 426С, давление 84,4 ати.

Для ториевых катализаторов ThO₂/HZSM-5 присутствие серы приводит к увеличению выхода метана и к уменьшению выхода ароматических углеводородов.

40 При использовании катализатора, содержащего 35% окиси титана и 65% HZSM-5, конверсия синтез-газа составляет 1/3 от конверсии, наблюдаемой при использовании циркониевого катализатора, и 1/2 от конверсии, наблюдаемой при использовании гафниевого катализатора. Частично эта низкая конверсия обусловлена низким содержанием титана (35%).

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
М. 1978

Таблица 2

Показатель	Номер опыта			
	1	2	3	4
Катализатор	50% окиси гафния и 50% HZSM-5	50% окиси гафния и 50% HZSM-5	35% окиси титана и 65% HZSM-5	50% окиси циркония и 50% HZSM-5, содержащие редкоземельные металлы
Содержание сероводорода в сырье, вес. %	Нет	2,5	Нет	Нет
Условия опыта				
Весовая скорость, ч	0,56	0,55	1,19	0,53
Время реакции, ч	73,75	98	21	21
Конверсия, %				
CO	7,7	12,3	3,3	13,0
H ₂	7,6	12,2	3,8	11,2
Состав продуктов реакции, вес. %				
Углеводороды	3,1	4,0	1,3	4,5
H ₂ O	1,1	0,5		Следы
CO ₂	3,4	7,8	2,0	8,4
CO	86,2	81,8	90,3	81,2
H ₂	6,2	5,8	6,4	5,9
Другие		0,1	-	-
Состав углеводородов, вес. %				
Метан	4,0	30,7	5,3	7,1
Этан	14,3	15,6	36,2	31,6
Этилен	-	0,1	-	0,1
Пропан	8,2	16,6	20,4	20,5
Пропилен	-	-	-	-
Изобутан	0,8	1,2	1,9	2,9
n-Бутан	0,7	0,6	1,9	1,7
C ₅ +	0,3	0,3	0,7	0,5
Ароматические углеводороды	71,7	34,9	33,6	35,6

Таким образом, катализаторы, используемые в предлагаемом способе, активным и не дезактивируются в присутствии сероводорода.

Формула изобретения

1. Способ получения жидких углеводородов каталитической конверсией синтез-газа при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса, в качестве катализатора используют смесь окиси гафния или

55 окиси циркония с кристаллическим алюмосиликатным цеолитом, имеющим отношение окиси кремния к окиси алюминия 12-3000 и характеризующимся отношением констант скоростей реакции первого порядка при крекинге n-гексана и 3-метилпентана при 288-510°C, равным 1-12, при содержании окиси гафния 0,1-80 вес. %, окиси циркония 0,1-80 вес. %.

60 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят при 204-588°C.

65

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют сырье, содержащее сероводород.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

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

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

Редактор Т.Шарганова

Составитель Н.Королева

Техред М. Келемеш

Корректор В. Синицкая

Заказ 3227/47

Тираж 512

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

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

ИЗДАНИЕ

1963

СНИИПИ