



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

Б.У. N 28, 10.10.1999
стр. 423
63
для служебного пользования ЭКЗ. №

(09) **SU** (11) **1213583** **A**

(51)4 В 01 J 37/04, 23/06, 23/26, 29/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3668516/23-04

(22) 12.08.83

(71) Ордена Трудового Красного
Знамени институт катализа СО АН
СССР

(72) К. Г. Ионе, Л. С. Егорова,
И. А. Рыжак, Л. С. Парфенова
и Г. К. Боресков

(53) 66.097.3 (088.8)

(56) Патент США № 4172843,
кл. 260/449, опублик. 1978.

Патент США № 4157338,
кл. 260/449, опублик. 1978.

Патент США № 4180516,
кл. 260/449, опублик. 1979.

(54) (57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИ-
ЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА БЕНЗИНА ИЗ ОКСИ-
УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА путем смешения
цинкхромалюминиевого контакта, при-
готовленного взаимодействием осадит-
еля и нитратов соответствующих ме-
таллов с последующей сушкой и прока-
ливанием при повышенной температуре,
с высококремнеземистым цеолитом,
приготовленным гидротермальной крис-
таллизацией соединения кремния в

присутствии алюмосодержащего соеди-
нения в щелочной среде с последую-
щим декатионированием и прокалива-
нием, при массовом соотношении кон-
такта и цеолита 1-9:1, отлича-
ющийся тем, что, с целью полу-
чения катализатора с повышенной се-
лективностью и активностью, для при-
готовления цинкхромалюминиевого кон-
такта используют в качестве осадите-
ля карбонат натрия и прокаливание
ведут при 380-400°С в течение 3-4 ч,
а для приготовления высококремнезе-
мистого цеолита в качестве алюмосо-
держащего соединения используют со-
держащий 3-8 мас.% окиси алюминия
диатомит, подвергнутый механохими-
ческой обработке.

2. Способ по п.1, отличаю-
щийся тем, что, с целью получе-
ния катализатора с повышенной ста-
бильностью, перед механохимической
обработкой диатомита добавляют суль-
фат железа или галлия или борную
кислоту в количестве 0,68-2,05 мас.%
в расчете на диатомит.

(09) **SU** (11) **1213583** **A**

Изобретение относится к способам получения катализаторов для синтеза бензинов из окиси углерода и водорода.

Целью изобретения является получение катализатора с повышенной селективностью и активностью, а также с повышенной стабильностью за счет модификации используемого диатомита.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Получение цинкхромалюминиевого контакта ЦХАК.

Пример 1.

Готовят 10%-ные (по массе) водные растворы нитратов цинка, хрома и алюминия и 5%-ный (по массе) водный раствор соды. Указанные растворы нитратов в соотношении 4:2:1 и раствор соды сливают с максимальной достижимой скоростью в аппарат с интенсивным перемешиванием при 25°C и pH 7. Образующуюся смесь отводят из аппарата, осадок отфильтровывают, сушат на воздухе сначала при 20°C в течение 4 ч, а затем при 80-100°C и прокачивают в токе воздуха при 380°C в течение 3 ч. Получают цинкхромалюминиевый контакт, содержащий, мас. %: ZnO 57; Cr₂O₃ 28,7; Al₂O₃ 14,3. Поверхность контакта 190 м²/г.

Примеры 2-8. Опыты проводят, как в примере 1, но меняют условия осаждения и прокачивания. Свойства полученных образцов приведены в табл. 1.

Пример 9 (сравнительный).

Цинкхромалюминиевый контакт готовят согласно прототипу осаждением аммиаком из растворов нитратов. После прокачивания при 538°C получают контакт состава, мас. %: ZnO 67; Cr₂O₃ 19; Al₂O₃ 14. Поверхность контакта 80-90 м²/г.

Пример 10 (сравнительный).

Опыт проводят, как в примере 1, но берут в качестве осадителя раствор аммиака. Получают контакт состава, соответствующего составу примера 4, но с удельной поверхностью 100 м². Такой образец нецелесообразно использовать для получения катализатора.

Получение высококремнеземистого цеолита (ВКЦ).

Пример 11.

К 100 г сухого диатомита, содержащего 3 мас. % окиси алюминия, до-

бавляют 18,75 г едкого натра и смесь размалывают в шаровой мельнице в течение 1 ч. К полученному порошку до-

бавляют 630 г воды и перемешивают. В смесь вводят 29,0 г бутилового спирта и 53,3 г 30 мас. % водного силиказоля. Полученную пульпу загружают в автоклав с тефлоновым вкладышем и ведут кристаллизацию при 250°C в течение 72 ч. Полученный кристаллический осадок отфильтровывают и промывают водой до pH фильтрата 8-9, а затем дважды декатионируют обработкой 0,1 н. раствором NH₄Cl - NH₄OH с прокачиванием между обработками при 450-480°C. Получают ВКЦ, состав и свойства которого даны в табл. 2.

Пример 12. Опыт проводят, как в примере 11, но при измененном соотношении реагентов. Результаты приведены в табл. 2.

Пример 13. Опыт проводят, как в примере 11, но бутиловый спирт и силиказоль не добавляют. Результаты приведены в табл. 2.

Примеры 14-16. Опыты проводят как в примере 11, но перед механохимической активацией диатомита добавляют в указанном в табл. 2 количестве сульфаты железа или галлия или борную кислоту. Результаты приведены в табл. 2.

Пример 17. Опыт проводят, как в примере 11, но берут диатомит содержащий 5,5 мас. % Al₂O₃, 693 г 30%-ного раствора силиказоля в расчете на 100% диатомита и 74,7 г NaOH. Получают ВКЦ с соотношением SiO₂ : Al₂O₃ = 58,8.

Пример 18. Опыт проводят, как в примере 11, но берут диатомит содержащий 8 мас. % Al₂O₃, 1170 г 30%-ного раствора силиказоля и 113,1 г NaOH. Получают ВКЦ с соотношением SiO₂ : Al₂O₃ = 68,1.

Увеличение содержания окиси алюминия в диатомите свыше 8 мас. % обуславливает увеличение расхода силиказоля и потому нецелесообразно.

Получение катализатора путем смешения компонентов ЦХАК и ВКЦ.

Примеры 19-28.

Берут один из образцов ЦХАК и один из образцов ВКЦ, добавляют 1 мас. % графита и 5 мас. % воды и перемешивают лопастной мешалкой 10-30 мин. Полученную смесь таблетуют в гранулы размером

Т а б л и ц а 2

Получение ВКЦ

Номер примера	Количество исходных соединений (в г) на 100 г диатомита				Состав ВКЦ, мас. %				Свойства ВКЦ	
	NaOH	Бутиловый спирт	30%-ный (по массе) водный силикат	Добавка	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Me ₂ O ₃	Степень кристалличности, %	Удельная поверхность, м ² /г
11	18,75	29	53,3	-	98,2	1,78	0,02	-	100	623-630
12	24,16	26	58,0	-	97,5	2,44	0,06	-	100	531
13	18,75	-	-	-	97,6	2,32	0,08	-	95	501
14	18,75	29	53,3	0,5	98,2	1,55	0,05	0,2	98	598
15	18,75	29	53,3	2,05 Fe ₂ (SO ₄) ₃ H ₃ BO ₃	98,0	1,47	0,03	0,5	98	600-615
16	18,75	29	53,3	0,68 Ga ₂ (SO ₄) ₃	98,3	1,32	0,08	0,3	98	620-630

Т а б л и ц а 3

Получение катализаторов путем смешения ЦХАК и ВКЦ

Номер примера	ЦХАК из примера	ВКЦ из примера	Массовое соотношение ЦХАК : ВКЦ	Состав готового катализатора, мас. %					
				ZnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Me ₂ O ₃
19	4	11	4:1	45,6	22,96	11,76	19,64	0,04	-
20	4	11	1:1	28,5	14,65	7,51	49,1	0,24	-
21	4	11	9:1	51,3	25,6	13,23	9,82	0,05	-
22	4	14	4:1	45,6	22,96	11,76	19,44	0,04	0,2 Fe ₂ O ₃
23	4	15	4:1	45,6	22,90	11,76	19,04	0,04	0,5 V ₂ O ₅
24	4	16	4:1	45,6	22,96	11,76	19,34	0,04	0,3 Ga ₂ O ₃
25	7	11	4:1						
26	8	11	4:1						
27	4	14	1:1	28,5	14,25	7,55	49,0	0,2	0,5 Fe ₂ O ₃
28	4	14	9:1	31,3	25,6	13,23	9,81	0,05	0,1 Fe ₂ O ₃

Каталитические свойства образцов катализатора

Т а б л и ц а 4

Номер примера	Номер примера получения катализатора	Условия испытаний			Конверсия CO, мас. %	Состав продуктов реакции, мас. %			Активность, кг бензина, м ³ .ч	Стабильность, (длительность межрегенерационного прогона), ч
		Температура, °C	Давление, атм	Объемная скорость, ч ⁻¹		Ароматические углеводороды	Изо- и н-парафины C ₅₊	Газы C ₁ -C ₄		
30	19	380	80	2057	84,3	16,88	28,35	54,55	100,0	1000
31	19	380	80	4950	59,0	17,93	44,7	35,7 ^ε	209,0	1000

4-5 мм. Результаты приведены в табл. 3.

Пример 29 (сравнительный). Катализатор готовят согласно прототипу смешением ЦХАК, полученного по примеру 8, и ВКЦ, полученного следующим способом.

К источнику кремния - силиказолу, жидкому стеклу или силикату натрия в воде добавляют источник алюминия в воде - сульфат алюминия или алюминат натрия при соотношении SiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 70-90$. Введением щелочи или серной кислоты доводят соотношение $\text{NaOH} : \text{SiO}_2$ до 0,15-0,3. В систему добавляют тетрабутиламмоний-бромид. После гомогенизации раствора проводят гидротермальную кристаллизацию при 150-170°C в течение 3-5 сут в стальном автоклаве. Осадок отфильтровывают, промывают до pH 8-9, прокачивают 4 ч при 520°C, дважды обрабатывают 0,1 М раствором NH_4Cl , прокачивают при 480°C. Получают ВКЦ.

Катализатор получают смешением данного ВКЦ и ЦХАК, полученного по

примеру 8, в соотношении ЦХАК : ВКЦ = 9:1 и таблетуют. Данные испытания приведены в табл. 4.

5 Пример 30. В реактор объемом 26 см³ загружают катализатор, полученный по примеру 19, и активируют его смесью водорода и окиси углерода в соотношении 2:1 при температуре 350°C и давлении 50 атм в течение 4 ч. Затем проводят каталитический опыт при температуре 380°C, давлении 80 атм и объемной скорости 2057 ч⁻¹ и соотношении водорода и окиси углерода 2,3:1. Конверсия окиси углерода составляет 84,3 мас.%. Состав продуктов реакции, мас.%. ароматические углеводороды 16,8, изо- и н-парафины 28,35, газы C_4C_4 54,55, активность 100 кг бензина/м³.ч, стабильность 1000 ч межрегенерационного пробега.

25 Примеры 31-42. Опыты проводят, как в примере 30. Условия и результаты испытаний образцов катализатора представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 1

Получение и свойства цинхромоалюминиевого контакта

Номер примера	Количество исходных соединений для приготовления 100 г контакта в расчете на безводные соли, г			Температура прокаливания, °C	Время прокаливания, ч	Состав готового контакта, мас.%			Удельная поверхность, м ² /г
	Нитрат цинка	Нитрат хрома	Нитрат алюминия						
1	132,6	53,2	34,06	380	4	57,0	28,7	14,3	190
2	132,6	53,2	34,06	360	4	57,0	28,7	14,3	65
3	132,6	53,2	34,06	380	4	57,0	28,7	14,3	180
4	132,6	53,2	34,06	400	3	57,0	28,7	14,3	180
5	132,6	53,2	34,06	400	2	57,0	28,7	14,3	100
6	132,6	53,2	34,06	420	4	57,0	28,7	14,3	120
7	166,13	27,07	34,06	400	4	71,4	13,3	14,3	-
8	66,5	108,49	34,06	400	4	28,6	57,1	14,3	-

Продолжение табл. 4

Номер примера	Номер примера получения катализатора	Условия испытаний			Конверсия CO, мас. %	Состав продуктов реакции, мас. %			Активность, кг бензина, м ³ .ч	Стабильность, (длительность межрегенерационного пробега), ч
		Температура, °С	Давление, атм	Объемная скорость, ч ⁻¹		Ароматические углеводороды	Изо- и н-парафины C ₃	Газы C ₁ -C ₄		
32	19	380	80	9780	37,0	41,43	31,37	26,0	143,0	1000
33	20	380	80	3716	63,7	12,1	53,05	30,67	109,6	520
34	21	380	80	7381	38,3	18,34	44,63	28,43	153,0	1030
35	22	380	80	4950	65,0	25,0	33,2	41,8	187,0	4000
36	23	380	80	4950	62,0	32,0	34,0	34,0	145,0	3750
37	24	380	80	4950	73,0	47,0	23,1	28,9	260,0	4000
38	26	380	80	4950	89,0	4-7	32-35	61,0	80,0	-
39	26	380	80	4950	12,0	46,0	22	32	6,5	-
40	27	380	80	4950	53,0	25,0	35,0	40,0	130,0	-
41	28	380	80	4950	32,0	14,0	48,0	38,0	89,0	-
42	29	380	80	4950	52,0	32,0	47,0	50,8	78,3	30

* Остальное - метанол.

Составитель Е.Чепайкин
 Редактор О.Кравцова Техред Т.Тулик Корректор О.Луговая

Заказ 123/ДСП Тираж 404 Подписное

ВНИИИ 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