



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 3618701/23-04
(22) 18.07.83
(31) Р 3228270,2
(32) 29.07.82
(33) DE
(46) 07.03.86. Бюл. № 9
(71) Дегусса АГ (DE)
(72) Михаэль Бааке, Клаус Деллер,
Петер Кляйншмит (DE) и Эдгар Кобер-
штайн (AT)
(53) 66.097.3 (088.8)
(56) Заявка ФРГ, кл. С 07 С 1/04,
опублик. 1981.
Патент США № 4096163,
кл. С 07 С 1/04, опублик. 1978.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ СИНТЕЗ-ГАЗА В УГЛЕВОДОРОДЫ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ.

(57) 1. Катализатор для конверсии синтез-газа в углеводороды, содержащий цеолит, включающий оксид цинка, и связующее, отличающийся тем, что, с целью увеличения селективности катализатора по этану, в качестве цеолита он содержит цеолит, выбранный из группы пентасил в натриевой или водородной форме, цеолит типа У и морденит в водородной форме и включающий 0,74-10,7 мас.% оксида цинка, и в качестве связующего - диоксид кремния при следующем содержании компонентов, мас. %:

Один из указанных цеолитов, включающий 0,74-10,7 мас.% оксида цинка	82-87
Диоксид кремния	13-18

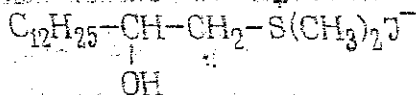
2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что пентасил

имеет структуру, отвечающую бентгенограмме со следующими характеристичными интерференциями:

d-значение	Интерференция
11,17±0,1	52
10,05±0,1	35
6,34±0,1	5
4,98±0,03	4
4,35±0,03	18
4,27±0,03	23
3,85±0,03	100
3,74±0,03	54
3,66±0,03	22
3,45±0,03	7
3,34±0,03	8
2,98±0,02	12
2,49±0,02	12
2,00±0,02	8

3. Способ получения катализатора для конверсии синтез-газа в углеводороды путем обработки цеолита водным раствором соли цинка, сушки, формирования со связующим и прокаливания, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной селективностью по отношению к этану, в качестве цеолита используют пентасил в натриевой или водородной формах или цеолит типа У, или морденит в водородной форме и в качестве связующего используют диоксид кремния.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что используют пентасил, получаемый путем взаимодействия в воде алюмината натрия, гидроксид натрия, осажденной кремниевой кислоты и соединения следующей формулы



при температуре 160°C под собственным давлением в автоклаве с последующим отделением осадка образовавшегося пентасила, его промывкой

и сушкой или используют пентасил, получаемый описанным выше способом и обработанный кислотой для перевода в водородную форму, полученный пентасил обрабатывают водным раствором соли цинка, сушат и формуют со связующим, содержащим диоксид кремния.

2

Изобретение относится к катализаторам для конверсии синтез-газа в углеводороды и способам их получения с повышенной селективностью по отношению к этану.

Целью изобретения является увеличение селективности катализатора по этану и получение катализатора с повышенной селективностью по отношению к этану путем содержания и использования определенного типа цеолита и связующего.

Кроме того, катализатор с повышенной селективностью получают за счет формирования специфической структуры цеолита в присутствии гидроксидосоединения при определенном режиме взаимодействия компонентов, его образующих.

Пример 1. Получение катализатора. 5 г алюмината натрия и 25 г гидроксид натрия растворяют в 50 мл воды и приготовленный раствор прибавляют к суспензии 200 г осажденной кремниевой кислоты и 75 г $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{J}^-$ в 2000 мл воды. Смесь перемешивают в течение 80 ч при 160°C в автоклаве при собственном давлении, после чего фильтруют и промывают продукт водой до pH 9. Влажную массу на фильтре суспендируют в 2 л этилового спирта, продукт отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат при 120°C. 100 г высушенного силиката перемешивают в 1 л 2 н. раствора соляной кислоты в течение 2 ч при 80°C, продукт отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат при 120°C.

Данные анализа: 0,06 мас.% оксида натрия; 1,74 мас.% оксида алюми-

ния; 91,1% диоксида кремния; 3,2% п.п.п.

На рентгеновской дифракционной диаграмме силикат алюминия имеет следующие характеристичные интерференции:

d-значение	Интерференция
10	52
10,17±0,1	35
10,05±0,1	5
6,34±0,1	4
4,98±0,03	18
4,35±0,03	23
15	100
4,27±0,03	54
3,85±0,03	22
3,74±0,03	7
3,66±0,03	8
3,45±0,03	12
20	12
3,34±0,02	8
2,98±0,02	12
2,49±0,02	12
2,00±0,02	8

Пример 2. 50 г алюмосиликата в соответствии с примером 1 перемешивают в растворе, содержащем 136,3 г хлористого цинка в 500 мл воды, в течение часа при 80°C, продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученный силикат алюминия, содержащий цинк, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	0,74
Оксид натрия	0,01
Оксид алюминия	1,63
Диоксид кремния	Остальное

Пример 3. 50 г алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 1, без обработки кислотой (0,75 мас.% оксида натрия, 1,52 мас.% оксида алюминия, 89,6 мас.% диоксида кремния) перемешивают в растворе,

содержащем 500 г хлористого цинка в 500 мл воды, в течение двух часов при 80°C и непосредственно после этого, по аналогии с примером 2, производят обработку.

Полученный алюмосиликат, содержащий цинк, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	1,17
Оксид натрия	0,18
Оксид алюминия	1,15
Диоксид кремния	Остальное

Пример 4. 50 г алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 1, суспендируют в растворе, содержащем 1,25 г хлористого цинка в 100 мл воды и суспензию перемешивают в течение двух часов при 80°C. Полученную смесь сушат при 50°C и давлении 50 мбар.

Полученный алюмосиликат, содержащий цинк, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	1,5
Оксид натрия	0,03
Оксид алюминия	1,54
Диоксид кремния	Остальное

Пример 5. 50 г алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 1, в водородной форме и 1,5 г оксида цинка суспендируют в 100 мл воды, после чего суспензию перемешивают в течение двух часов при 80°C. Полученную смесь сушат при 50°C и давлении 50 мбар.

Полученный алюмосиликат, предварительно обработанный солью, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	2,9
Оксид натрия	0,04
Оксид алюминия	1,7
Диоксид кремния	Остальное

Пример 6. Алюмосиликат, полученный как в примере 4, аналогично обрабатывают водным раствором уксуснокислого цинка. При прочих равных условиях применяют 4,3 г уксуснокислого цинка. Непосредственно после этого полученный силикат алюминия, предварительно обработанный цинковой солью, прокачивают при температуре 440°C, причем полученный продукт имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	3,1
Оксид натрия	0,02
Оксид алюминия	1,26
Диоксид кремния	Остальное

Пример 7. Формование 50 г предварительно обработанного порош-

кообразного алюмосиликата, полученного в соответствии с примерами 1-6, перемешивают с 15 мл 40%-ного силиказоля и 15 мл воды до получения

пастообразной массы, после чего производят формование на тарелках для гранулирования. После сушки (4 ч при 120°C) гранулированный продукт прокачивают при 440°C и затем просеивают.

Получают катализатор следующего состава, мас. %:

Цеолит типа пентасил, содержащий	0,74 мас. %
оксида цинка	85
Диоксид кремния	15

Фракцию с размером частиц 0,5-1 мм применяют для превращения синтез-газа.

20. Превращение CO/H₂.

Пример 8. Смесь синтез-газа, которая содержит водород и монооксид углерода в молярном соотношении 2:1, при 400°C, давлении 80 бар и объемной скорости 500 ч⁻¹ пропускают через слой катализатора.

Полученные при этом результаты представлены ниже.

30. Превращение синтез-газа происходит на алюмосиликате, полученном в соответствии с примером 2 и отформованном в соответствии с примером 7.

Температура, °C	400
Давление, бар	80
Объемная скорость, объем/объем ч	500
Превращение монооксида углерода в углеводороды, %	18
H ₂ /CO	2
Общая конверсия синтез-газа, %	25
Распределение углеводородов, мас. %:	

метан	22
этан	70
пропан	5
C ₄	3

50. Пример 9. Превращение синтез-газа производят в реакторе с неподвижным слоем катализатора диаметром 10 мм и с реакционным объемом 60 мл. В реактор помещают 40 мл катализатора, полученного в соответствии с примером 2. Катализатор активируют посредством того, что через него при 450°C и давлении 2 бар

в течение 4 ч пропускают азот в количестве 10 л/ч.

Затем через реактор пропускают синтез-газ, причем состав, объемная скорость, реакционная температура и давление, при котором проводят реакцию, представлены в табл. 1.

В табл. 1 также указаны общая конверсия синтез-газа, превращение монооксида углерода в углеводороды и распределение углеводородов.

Выходящую из реактора газобразную смесь доводят до атмосферного давления и пропускают при -20°C через низкотемпературную ловушку. В низкотемпературной ловушке происходит отделение продуктов, которые не способны в ней конденсироваться. Смесь газов, покидающую низкотемпературную ловушку, с целью проведения анализа пропускают через трубку для отбора проб газа.

П р и м е р 10. Способ осуществляют по аналогии с описанным в примере 9, причем примененные при осуществлении способа параметры и результаты представлены в табл. 2.

П р и м е р 11. Способ осуществляют по аналогии с описанным в примере 9, причем примененные при осуществлении способа параметры и полученные результаты представлены в табл. 3.

П р и м е р 12. Способ осуществляют по аналогии с описанным в примере 9, причем примененные при осуществлении способа параметры и полученные результаты представлены в табл. 4.

П р и м е р 13. Превращение осуществляют как в примере 8. Полученные результаты представлены ниже.

Превращение синтез-газа проводят на катализаторе из алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 6 и отформованного в соответствии с примером 7, следующего состава, мас. %: цеолит типа пентасил, содержащий 3,1 мас. % оксида цинка 82, диоксид кремния 18.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	400
Давление, бар	80
Объемная скорость, объем/объем·ч	500
H_2/CO	2,2

Превращение монооксида углерода в углеводороды	17,4
Общая конверсия синтез-газа	18,0
Распределение углеводородов, мас. %:	
метан	29,0
этан	62,0
пропан	5,0
C_4^+	4,0

П р и м е р 14. 50 г обычного У-цеолита обрабатывают по аналогии примером 2 и формуют в соответствии с примером 7. Получают катализатор следующего состава, мас. %: цеолит типа У, содержащий 10,7 мас. % оксида цинка 87, диоксид кремния 13.

Результаты использования катализатора в конверсии синтез-газа даны ниже.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	500
Давление, бар	80
Объемная скорость, объем/объем·ч	500
H_2/CO	2,2
Превращение монооксида углерода в углеводороды	21,0
Общая конверсия синтез-газа	24,7
Распределение углеводородов, мас. %:	
метан	51
этан	41
пропан	6
C_4^+	2

П р и м е р 15. 50 г обычного цеолита типа морденит в водородной форме пропитывают, в соответствии с примерами 6, 9 г уксуснокислого цинка и полученный продукт формуют в соответствии с примером 7 и применяют для превращения синтез-газа. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Превращение синтез-газа проводят на катализаторе состава, мас. %: цеолит типа морденит, содержащий 7 мас. % оксида цинка 85, диоксид кремния 15. Давление 100 бар, $\text{H}_2/\text{CO} = 1,72$.

Т а б л и ц а 1

Параметры	Результаты				
Синтез-газ H_2/CO	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Объемная скорость, объем/объем.ч	500	500	500	500	500
Температура реакции, °C	350	350	350	350	350
Давление при реакции, бар	80	200	300	400	400
Общая конверсия синтеза газа, %	4	6	10	12	12
Превращение монооксида угле- рода в углеводороды, %	4	7	9	11	11
Распределение углеводородов, мас. %:					
метан	18,5	24,0	24,0	25,1	25,1
этан	50,0	42,1	37,0	30,6	30,6
пропан	4,5	8,0	9,9	10,2	10,2
бутан или более высоко- молекулярные углеводороды	27,0	25,9	29,0	34,0	34,0

Т а б л и ц а 2

Параметры	Результаты				
	1	2	3	4	5
Синтез-газ, H_2/CO	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
Объемная скорость, объем/объем.ч	500	500	500	500	500
Температура реакции, °C	350	375	400	425	450
Давление при реакции, бар	100	100	100	100	100
Общая конверсия синтез-газа, %	6,6	8,8	14,5	19,9	22,5
Превращение монооксида углерода в углеводороды, %	5,8	6,5	12,5	18,2	20,3
Распределение углеводородов, мас. %:					
метан	27,3	29,8	29,6	30,0	50,2
этан	49,5	56,2	60,6	60,7	39,8

Продолжение табл. 2

	2				
пропан	12,1	6,8	6,8	6,8	5,9
бутан и более высоко- молекулярные углеводо- роды	11,1	7,2	3,1	2,5	4,2

Таблица 3

Параметры	Результаты		
Синтез-газ, H_2/CO	1,18	1,65	3,0
Объемная ско- рость, объем/объем·ч	500	500	500
Температура реакции, °C	400	400	400
Давление при реакции, бар	100	100	100
Общая конверсия синтез-газа, %	24,9	14,5	17,9
Превращение моно- оксида в углево- дороды, %	20,1	12,5	16,0
Распределение уг- леводородов, мас. %:			
метан	37,5	29,6	48,0
этан	45,0	60,6	36,5
пропан	10,2	6,8	8,6
бутан или более высокомолекуляр- ные углеводороды	7,3	3,1	6,9

Таблица 4

Параметры	Результаты	
Синтез-газ, $H_2:CO$	1,65	1,65
Объемная скорость, объем/объем·ч	125	125

Продолжение табл.4

Параметры	Результаты	
Температура реакции, °С	400	425
Давление при реакции, бар	100	100
Общая конверсия синтез-газа, %	29,6	40,1
Превращение монооксида в углеводороды, %	23,3	31,5
Распределение углеводородов, мас. %:		
метан	21,0	35,0
этан	69,9	55,0
пропан	5,0	6,1
бутан или более высокомолекулярные углеводороды	4,1	3,9

Т а б л и ц а 5

Параметры	Результаты			
Температура, °С	350	375	400	425
Объемная скорость, ч ⁻¹	650	650	650	650
Катализатор, %	~2	4,5	7,5	10,3
Превращение УВ				
СО, %	~3	7,5	11,2	14,2
Конверсия, СО + Н ₂ , %	~3	8,0	13,4	18,5
Н ₂ /СО	1,8	1,85	1,0	1,05
СО ₂ , об. %	1,0	1,8	3,5	4,7
Распределение углеводородов, мас. %:				
С ₁	36,0	37,5	34,6	36,6
С ₂	39,1	45,7	53,5	56,2

Продолжение табл. 5

Параметры	Результаты			
C_3	17,8	12,1	8,6	5,9
C_4	7,0	3,6	2,4	0,9
C_5^+	0,2	1,1	0,9	0,3

Редактор Г. Волкова Составитель Т. Белослюцова Техред З. Палий Корректор И. Эрдейи

Заказ 1006/62 Тираж 527 Подписное

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

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