



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1295995** **A3**

(5D) 4 B 01 J 23/78, C 07 C 1/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 3559504/23-04
- (22) 03.03.83
- (31) P 3207743.2
- (32) 04.03.82
- (33) DE
- (46) 07.03.87. Бюл. № 9
- (71) Рурхеми АГ (DE)
- (72) Карл-Дитер Фронинг и Клаус Морав (DE)
- (53) 66.097.3(088.8)
- (56) Патент ФРГ № 1061306, кл. 120 1/03, опублик. 1959.
Патент Великобритании № 1512743, кл. C 07 C 1/04, опублик. 1978.
Патент ФРГ № 3112855, кл. C 07 C 1/04, опублик. 1982.
- (54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
- (57) Изобретение касается каталитической химии, в частности состава катализатора (КТ) для получения линей-

ных углеводородов (ЛУ) со средней мол.м. 725-840, имеющих плотность 0,912-0,96 г/см³, температуру затвердевания 100,5-102°C, точку каплепадения 113-122°C, точку текучести 113,5-121,5°C и т.пл. 94-117°C, из синтез-газа. Для повышения селективности КТ в него вводят дополнительную добавку. В состав КТ входят компоненты в следующем соотношении, мас.ч.: оксид железа (в пересчете на железо) 100, оксид калия 3-8, оксид меди 5-7,5, диоксид кремния 15-30 и добавка диоксида титана 7-9. Испытания КТ для получения ЛУ указанного качества показывают, что он обеспечивает селективность процесса 70,6-89,3% (в пересчете на конверсию окиси углерода) против 45 и 12% в случае использования известного катализатора, содержащего оксиды железа, меди, калий и SiO₂. 2 табл.

(19) **SU** (11) **1295995** **A3**

ГЛАВНЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ
БИБЛИОТЕКА

Изобретение относится к катализатору для получения линейных углеводородов, в частности к катализатору для получения линейных углеводородов со средней мол. массой 725-840.

Цель изобретения - увеличение селективности катализатора в отношении образования линейных углеводородов за счет содержания дополнительного компонента при определенном соотношении с другими компонентами.

Предлагаемый катализатор получают следующим образом.

Пример 1. 4078 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 107 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 11 л воды, нагревают до 100°C и в течение 2 мин подают в кипящий раствор карбоната калия (11,5 мас. % K_2CO_3), содержащий 225 мл раствора хлороксититана (250 г $\text{TiO}_2/\text{л}$). Получаемый продукт имеет pH 6,9. Затем фильтруют и промывают водой температуры $65-75^\circ\text{C}$ до достижения электропроводности промывной воды ниже $100 \mu\text{S}$. Отфильтрованный осадок последовательно смешивают с водой в соотношении 1:1 и с раствором силиката калия [150 г K_2SiO_3 (58% SiO_2)/500 мл H_2O]. Концентрированной азотной кислотой pH среды доводят до 6,9, нагревают до 85°C и снова фильтруют.

Отфильтрованный осадок сушат при 50°C . Получаемый катализатор имеет следующий состав, мас.ч.: Fe_2O_3 286 (в пересчете на 100 Fe); CuO 5; TiO_2 7; SiO_2 15; K_2O 8.

Пример 2. 4078 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 107 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 11 л воды, нагревают до 100°C и в течение 2 мин подают в кипящий раствор карбоната калия (11,5 мас. % K_2CO_3), содержащий 56,3 г окиси титана. Получаемый продукт имеет pH 6,9. Затем фильтруют и водой температуры $65-75^\circ\text{C}$ промывают до достижения электропроводности промывной воды, равной $200 \mu\text{S}$. Отфильтрованный осадок последовательно смешивают с водой в соотношении 1:1 и с раствором силиката калия [150 г K_2SiO_3 (58% SiO_2)/500 мл H_2O]. Концентрированной азотной кислотой pH среды доводят до 6,9, нагревают до 85°C и снова фильтруют. Затем отфильтрованный осадок сушат при 50°C . Получаемый катализатор имеет следующий состав, мас.ч.: Fe_2O_3 286 (в пересчете на 100 Fe); CuO 7,5; TiO_2 8; SiO_2 18, K_2O 6.

Пример 3. 4078 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 107 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 11 л H_2O , нагревают до 100°C и в течение 2 мин подают в кипящий раствор соды (11,5 мас. % Na_2CO_3), содержащий 225 мл раствора хлороксититана (250 г $\text{TiO}_2/\text{л}$). Получаемый продукт имеет pH 6,9. Затем фильтруют и промывают водой температуры $65-75^\circ\text{C}$ до достижения электропроводности промывной воды, равной $100 \mu\text{S}$. Фильтрат последовательно смешивают с водой в соотношении 1:1 и с раствором силиката калия [250 г K_2SiO_3 (58% SiO_2)/600 мл H_2O]. Концентрированной азотной кислотой pH среды доводят до 6,9, нагревают до 85°C и снова фильтруют. Влажный отфильтрованный осадок сушат при 50°C . Получаемый катализатор имеет следующий состав, мас.ч.: Fe_2O_3 286 (в пересчете на 100 Fe); CuO 6,3; TiO_2 8; SiO_2 30; K_2O 5.

Пример 4. 4078 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 107 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 11 л H_2O , нагревают до 100°C и в течение 2 мин подают в кипящий раствор соды (11,5 мас. % Na_2CO_3), содержащий 225 мл хлороксититана (250 г $\text{TiO}_2/\text{л}$). Получаемый продукт имеет pH 6,9. Затем фильтруют и промывают водой температуры $65-75^\circ\text{C}$ до достижения электропроводности промывной воды, равной $150 \mu\text{S}$. Отфильтрованный осадок последовательно смешивают с водой в соотношении 1:1 и с раствором силиката калия [150 г K_2SiO_3 (58% SiO_2)/500 мл H_2O]. Концентрированной азотной кислотой pH среды доводят до 6,9, нагревают до 85°C и снова фильтруют. Влажный отфильтрованный осадок сушат при 50°C . Получаемый катализатор имеет следующий состав, мас.ч.: Fe_2O_3 286 (в пересчете на 100 Fe); CuO 6,3; TiO_2 9; SiO_2 15; K_2O 3.

Линейные углеводороды со средней мол. массой 725-840 из синтез-газа на катализаторах примеров 1-4 получают следующим примером.

Пример 5. Перед синтезом катализаторы, полученные по примерам 1-4, подвергают восстановлению водородом, который сверху вниз пропускают через катализатор. Нагрев до достижения температуры восстановления проводят в атмосфере водорода. Восстановление осуществляют в следующих условиях: продолжительность 1 ч; темпера-

тура 240°C; скорость подачи водорода 150 см/с - 650 об./об.ч.

По окончании восстановления катализатор охлаждают до 160-170°C и водород подают под давлением 20 бар. Затем осуществляют циркуляцию газа: начинают подавать CO и H₂, и катализатор медленно доводят до температуры синтеза. Получаемый жидкий продукт перерабатывают перегонкой.

Характеристика катализаторов в процессе конверсии синтез-газа представлена в табл. 1.

Физико-химические параметры линейных углеводородов приведены в табл. 2.

Пример 6 (сравнение). Повторяют пример 5, опыт А, с той разницей, что процесс проводят на катализаторе состава, мас.ч.: Fe₂O₃ 286 (в пересчете на 100 Fe); CuO 5; K₂O 8 и SiO₂ 22. При этом селективность относительно образования линейных углеводородов со средней мол. массой 725 составляет 45%.

Пример 7 (сравнение). Повторяют пример 5, опыт А, с той разницей, что процесс проводят на известном оксидном катализаторе состава, мас.ч.: Fe 25; Cu 1,25; K 2; SiO₂ 100. При этом селективность относительно

образования линейных углеводородов со средней мол. массой 725 составляет 12%.

Сравнение результатов опытов А-Г примера 5 и сравнительных примеров 6 и 7 свидетельствует о более высокой селективности предлагаемого катализатора.

10 Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Катализатор для получения линейных углеводородов со средней мол. массой 725-840, имеющих плотность 0,912-0,96 г/см³, точку затвердевания 100,5-102°C, точку каплепадения 113-122°C, точку текучести 113,5-121,5°C и точку плавления 94-117°C, из синтез-газа, содержащий оксиды железа, меди, калия и диоксид кремния, отличающийся тем, что, с целью увеличения селективности катализатора в отношении образования линейных углеводородов, он дополнительно содержит диоксид титана при следующем содержании компонентов, мас.ч.:

Оксид железа (в пересчете на железо)	100
Оксид меди	5-7,5
Оксид калия	3-8
Диоксид кремния	15-30
Диоксид титана	7-9

Т а б л и ц а 1

Характеристика	Опыт			
	А	Б	В	Г
Катализатор примера	1	2	3	4
Количество катализатора, л	6	6	6	6
Температура, °С, измеренная в слое катализатора	220	207	208	195
Давление, бар	20	20	20	21,4
Объемная скорость, об./об.ч.	498	494	441	494
Объемное соотношение X _{H₂/CO}	1,05	1,01	1,57	1,88
Конверсия (CO + H ₂), %	26,6	29,0	16,8	20,0
Селективность* в пересчете на конверсию окиси углерода, %	89,3	75,1	70,6	76,9
Общий выход углеводородов %C ₂ , г/им ^{2**}	52,8	57,8	31,0	38,1

Продолжение табл. 1

Характеристика	Опыт			
	А	Б	В	Г
Выход, г/нм ³	39,4	39,2	22,7	31,7
линейных углеводородов (смесь парафинов и олефинов C ₁₂ -C ₁₇)	10,1	9,8	4,0	6,2
бензиновая и дизельная фракции				
метан	1,5	1,4	2,8	2,0
газообразные углеводороды с C ₂ -C ₄	3,3	8,8	4,3	0,2

* Относительно образования линейных углеводородов селективность определяется по уравнению $S = \frac{\text{выход линейных углеводородов}}{208,5 \cdot \text{конверсия (CO + H}_2)}$

** Указание "нм³" относится к исходному синтез-газу.

Таблица 2

Характеристика линейных углеводородов, получаемых в примере 5	Опыт			
	А	Б	В	Г
Температура °С, тока				
плавления	94-111,5	100-115	105-112	98-117
текучести	121,5	115,5	114,5	113,5
кашпадения	122,0	113,0	115,0	114,0
затвердевания	100,5	101,5	102,0	101,0
Плотность, г/см ³	0,912	0,95	0,96	0,94
Средняя мол. масса* (г/моль)	725	840	750	805

* Определение осуществляют путем осмометрии.

Составитель Т. Белослюдова
 Редактор И. Дербак Техред Л. Олейник Корректор Л. Пилипенко

Заказ 629/63 Тираж 511 Подписное

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

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4