



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

Смирнов

(19) **SU** (11) **1685504 A1**

(51)5 В 01 J 21/06, 23/74, C 07 C 1/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4727573/04

(22) 07.08.89

(46) 23.10.91. Бюл. № 39

(71) Московский институт нефти и газа им. И.М.Губкина и Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского

(72) В.Б.Мельников, А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова, В.И.Вершинин, Н.П.Макарова, Т.Ю.Васильева, А.П.Селицкий, П.Р.Олешко, В.А.Овчинников, Г.В.Козлова и Б.В.Куклин

(53) 66.097.3 (088.8)

(56) Эйбус Т.Л. и др. О промотирующем действии ZrO_2 на Co-катализатор в реакции синтеза высших углеводородов из CO и H_2 при атмосферном давлении. Нефтехимия, 1964, т. 4, № 1, с. 61.

Лapidус А.Л. и др. Синтез углеводородов из CO и H_2 на нанесенном на алюмосиликат Co-карбонильном катализаторе. Изв. АН СССР, 1988, № 5, с. 994.

Сайед М.С. Изучение процесса синтеза углеводородов из CO и H_2 на Co-катализаторах, полученных методом пропитки, Автореф. канд.дисс. М., 1984

Изобретение относится к каталитической химии и может быть использовано для получения жидких углеводородов в синтезе Фишера-Тропша.

Целью изобретения является повышение активности катализатора за счет модификации носителя и определенного соотношения компонентов.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Водный раствор сульфата циркония (хч, ТУ 6-09-3986-75), содержащий $3 \text{ кг/м}^3 ZrO_2$ и $60 \text{ кг/м}^3 H_2SO_4$, и водный раствор силиката натрия с концентрацией

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

(57) Изобретение позволяет повысить активность катализатора. Для этого используют носитель состава, мас. %: кобальт 5-15; цирконий силикат 85-95, при содержании в последнем, мас. %: оксид циркония 1-10; оксид натрия 0,05-0,4; и оксид кремния - остальное. Катализатор позволяет повысить выход жидких углеводородов на граммкобальта при более простой схеме приготовления катализатора, так как исключается стадия нанесения на носитель оксида циркония, сушка и прокаливание. 2 табл.

по NaOH $1,4 \text{ кг-экв/м}^3$ и модулем 2,7 смешивают в смесителе с образованием цирконийсиликатного гидрозоля, который коагулируют при $5^\circ C$ и pH 7,8 в гидрогель шариковой формы в слое минерального масла. Затем гидрогель подвергают синерезису при $20^\circ C$ в течение 24 ч и обрабатывают водным раствором сульфата аммония концентрации 20 кг/м^3 при $20^\circ C$ в течение 36 ч, промывают конденсатной водой при $20^\circ C$ в течение 24 ч от сульфат-ионов при $110^\circ C$ и прокаливают при $450^\circ C$ в течение 24 ч. Полученный цирконийсиликатный носитель пропитывают водным рас-

(19) **SU** (11) **1685504 A1**

мония концентрации 10 кг/м^3 при 50°C в течение 18 ч, промывают конденсатной водой при 50°C в течение 16 ч от нитрат-ионов, сушат при 160°C и прокаливают при 700°C в течение 6 ч в токе воздуха. Полученный цирконийсиликатный носитель пропитывают водным раствором нитрата кобальта концентрации 120 кг/м^3 в течение 6 ч при 25°C , сушат при 25°C до воздушно-сухого состояния и восстанавливают в токе водорода при объемной скорости его подачи 100 ч^{-1} в течение 6 ч при 450°C .

Полученный катализатор содержит, мас. %:

Кобальт	3
Цирконийсиликат	97

причем цирконийсиликат имеет следующий состав, мас. %:

ZrO ₂	0,5
Na ₂ O	0,03
SiO ₂	Остальное

Пример 6. Водный раствор сульфата циркония, содержащий 35 кг/м^3 ZrO₂ и 80 кг/м^3 H₂SO₄, и водный раствор силиката натрия концентрации по NaOH $1,6 \text{ кг-экв/м}^3$ смешивают в смесителе с образованием цирконийсиликатного гидрозоля, который коагулируют при 10°C и pH 8,1 в гидрогель шариковой формы в слое минерального масла. Затем гидрогель обрабатывают водным раствором нитрата аммония концентрации 3 кг/м^3 при 20°C в течение 12 ч, промывают конденсатной водой при 20°C в течение 24 ч от нитрат-ионов, сушат при 190°C и прокаливают при 600°C в течение 8 ч в токе воздуха. Полученный цирконийсиликатный носитель пропитывают водным раствором нитрата кобальта концентрации 650 кг/м^3 в течение 12 ч при 30°C , сушат при 30°C до воздушно-сухого состояния и восстанавливают в токе водорода при объемной скорости его подачи 100 ч^{-1} в течение 12 ч при 400°C .

Полученный катализатор содержит, мас. %:

Кобальт	17
Цирконийсиликат	83

причем цирконийсиликат имеет следующий состав, мас. %:

ZrO ₂	9,0
Na ₂ O	0,5
SiO ₂	Остальное

Полученные катализаторы испытывают в реакции синтеза углеводородов из CO и H₂ в проточном реакторе при температуре 200°C , объемной скорости синтез-газа, равной 100 ч^{-1} , соотношении компонентов CO:H₂ = 1:2, при атмосферном и повышенном давлении (1,0 МПа).

Результаты испытаний представлены в табл. 1, 2.

В табл. 2 приведены результаты испытаний для катализаторов, близких по составу, но приготовленных с использованием предлагаемого и известного носителей.

Пример 7. Катализатор, приготовленный согласно прототипу, содержит в качестве носителя силикагель, на который нанесено 5 мас. % оксида циркония и затем 10 мас. % кобальта (активный компонент).

Как видно из представленных данных, предлагаемый катализатор позволяет повысить выход жидких углеводородов на грамм активного компонента (кобальта) и имеет более простую технологию приготовления, так как исключается стадия нанесения на носитель оксида циркония с сушкой и прокаливанием.

Изменение количества компонентов в большую или меньшую сторону по сравнению с составом, указанным в формуле изобретения, приводит к уменьшению выхода жидких углеводородов на грамм активного компонента.

Формула изобретения

Катализатор для синтеза жидких углеводородов из оксида углерода и водорода, содержащий в качестве активной составляющей кобальт и носитель на основе оксидов кремния и циркония, отличающийся тем, что, с целью повышения активности, в качестве носителя катализатор содержит цирконийсиликат при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Кобальт	5-15
Цирконийсиликат	85-95

причем цирконийсиликат имеет следующее соотношение компонентов, мас. %:

Оксид циркония	1-10
Оксид натрия	0,05-0,4
Оксид кремния	Остальное

Таблица 1

Технологический показатель	Давление, МПа	Примеры						Прототип
		1	2	3	4	5	6	
Выход жидких углеводородов (C ₅ -C ₁₈) на 1 г активного компонента (кобальта), 10 ³ г/ч г Со	0,1	195,0	157,7	161,2	81,7	66,7	64,0	73,2
Выход жидких углеводородов (C ₅ -C ₁₈) на 1 г активного компонента (кобальта), 10 ³ г/ч г Со	1,0	232,5	188,5	192,5	107,7	79,2	76,5	102,8

Таблица 2

Технологический показатель	Катализатор (содержит 10 мас. % кобальта)	
	Предлагаемый (пример 3)	Известный
Общий выход углеводородов, г/м ³	195	66
Выход жидких углеводородов, г/м ³	130	47
Селективность образования жидких углеводородов, %	67	71
Выход жидких углеводородов (C ₅ -C ₁₈) на 1 г активного компонента (кобальта), 10 ³ г/ч г Со	161,2	67,1

Редактор Г. Бельская

Составитель Т. Белослюдова

Техред М. Моргентал

Корректор О. Кравцова

Заказ 3552

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101