



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1806845 A1

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО СССР  
(ГОСПАТЕНТ СССР)

(51)5 В.01 J 23/89. С 07 С 1/04

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4852373/04  
(22) 18.07.90  
(46) 07.04.93; Бюл. № 13  
(71) Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского.  
(72) Г.Д.Закумбаева, Л.Б.Шаповалова, Е.С.Махмотов и Т.С.Дагиров  
(56) Патент США  
№ 4647592, кл. С 07 С 1/04, 1987.  
Патент США  
№ 4670472, кл. С 07 С 1/04, 1987.  
Патент США  
№ 4622308, кл. В 01 J 29/00, 1986.  
Патент США  
№ 4605679, кл. С 07 С 1/04, 1986.  
Патент США  
№ 4605680, кл. С 07 С 1/04, 1986.  
Патент США  
№ 4728672, кл. С 07 С 27/00, 1988.

2

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ  
ОКСИДА УГЛЕРОДА

(57) Сущность изобретения: продукт - КТ состава, %: рутений 2,50-4,00; хром 0,25-0,75; марганец 0,75-2,25; носитель - оксид алюминия, остальное. КТ получают пропиткой солями вышеуказанных металлов оксида алюминия, сушат и восстанавливают при 500° С в водороде. Характеристика: увеличение активности и селективности по С<sub>4</sub>-С<sub>6</sub>-углеводородной фракции.

Изобретение относится к области гетерогенного катализа, в частности к разделу производства катализаторов для получения алифатических углеводородов фракции С<sub>4</sub>-С<sub>6</sub> гидрирования оксида углерода.

Целью изобретения является увеличение активности селективности по С<sub>4</sub>-С<sub>6</sub>-углеводородной фракции.

Поставленная цель достигается предлагаемым составом катализатора, для гидрирования оксида углерода, включающим входящий в активную часть рутений, марганец, промотор и носитель, отличительной особенностью которого является то, что в качестве промотора катализатор содержит хром при следующем содержании компонентов, мас. %: рутений 2,50-4,00; хром 0,25-0,75; марганец 0,75-2,25; оксид алю-

миния остальное, при этом хром и марганец содержатся в активной части катализатора.

При использовании заявленного катализатора выход углеводородов С<sub>4</sub>-С<sub>6</sub> увеличивается до 66,2%, а конверсия СО возрастает до 93,0%.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемый состав катализатора отличается от известного введением нового компонента, а именно хрома, а в качестве носителя катализатор содержит оксид алюминия.

Таким образом, заявляемое техническое решение соответствует критерию "новизна". Анализ известных составов катализаторов для получения С<sub>4</sub>-С<sub>6</sub>-углеводородов из синтез-газа показал, что введенные в предлагаемый катализатор, например

(19) SU (11) 1806845 A1

марганец, хром (молибден), оксид алюминия, однако, их применение в этих катализаторах в сочетаниях с другими компонентами не обеспечивает катализатором такие свойства, которые они проявляют в предлагаемом решении, а именно увеличение степени конверсии оксида углерода и селективности по образованию C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> углеводородов. Таким образом, данный состав компонентов придает катализатору новые свойства, что позволяет сделать вывод о соответствия заявляемого решения критерию существенные отличия.

Приготовление указанного выше катализатора проводят по известной методике, включающей нанесение смеси солей из водного раствора на носитель, последующее высушивание и восстановление катализатора в водороде. При приготовлении катализатора используются хлорсодержащие соли рутения (RuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или RuCl<sub>3</sub>), марганца (MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O) и нитросодержащие соли хрома Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O. В качестве носителя использована сферическая γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d=0,2-0,25 мм) с удельной поверхностью 220 м<sup>2</sup>/г и суммарным объемом пор 0,71 см<sup>3</sup>/г.

Катализатор готовят следующим образом: 4,08 г гидроксихлорида рутения (RuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) растворяют в 25 мл дистиллированной воды. Далее в раствор гидроксихлорида рутения последовательно добавляют растворы солей марганца и хрома: 0,99 г Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O в 15 мл воды и 2,36 г MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O в 15 мл воды. Полученный раствор тщательно перемешивают и добавляют еще 20 мл воды.

Навеску носителя, предварительно высушенного при 105° С в течение 3 ч на воздухе, добавляют при перемешивании в раствор, содержащий смесь солей. Пропитку проводят при 60° С в течении 4 ч, далее упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при 60° С 5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода (V=500 ч<sup>-1</sup>) в течение 3 ч при 500° С.

Для получения углеводородов из синтез-газа в реактор проточного типа загружают 10 см<sup>3</sup> катализатора и восстанавливают его в токе водорода при температуре 300° С и объемной скорости 500 ч<sup>-1</sup> в течение часа. Затем катализатор охлаждают в реакторе в потоке водорода до температуры опыта и пропускают синтез-газ (отношение CO:H<sub>2</sub>) при давлении 5 атм со скоростью 100 ч<sup>-1</sup>.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

**Пример 1.** 4,08 г RuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> растворяют в 25 мл воды и последовательно добавляют отдельно приготовленные растворы солей

хрома марганца: 0,99 г Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O в 15 мл воды и 2,36 г MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды. Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при 105° С. Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при 60° С 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при 60° С 5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода (V=500 ч<sup>-1</sup>) в течение 3 ч при 500° С.

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 3,50; Cr 0,25; Mn 1,25; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95,0.

В реактор проточного типа загружают 10 см<sup>3</sup> катализатора и восстанавливают в водороде при 300° С 1 ч (V=500 ч<sup>-1</sup>). Затем охлаждают в реакторе до температуры опыта - 220° С и пропускают синтез-газ (CO:H<sub>2</sub>=1,2) при давлении 5 атм и объемной скорости подачи 100 ч<sup>-1</sup>. Конверсия CO составляет 93,0%. Образуются алифатические углеводороды состава, мас. %: C<sub>1</sub>: 5,4; C<sub>2</sub>: 11,7; C<sub>3</sub>: 27,7; C<sub>4</sub>: 16,1; C<sub>5</sub>: 14,4; C<sub>6</sub>: 7,1; C<sub>7</sub>: 1,4; C<sub>8</sub>: 0,7; C<sub>9</sub>: 2,2; C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> составляет 58,2%.

**Пример 2.** 4,67 г RuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> растворяют в 25 мл воды и добавляют отдельно приготовленные растворы солей хрома и марганца: 0,99 г Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O в 15 мл воды и 1,42 г MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют еще 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при 105° С. Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при 60° С в течение 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат и при 60° С 5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода (V=500 ч<sup>-1</sup>) в течение 3 ч при 500° С.

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,00; Cr 0,25; Mn 0,75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95,0.

Гидрируют CO по методике примерам 1 при температуре опыта 200° С, объемной скорости подачи синтеза газа 100 ч<sup>-1</sup>, давлении 5 атм. Конверсия CO составляет 79,4%. Образуются алифатические углеводороды состава, мас. %: 6,1 - C<sub>1</sub>; 3,0 - C<sub>2</sub>; 16,9 - C<sub>3</sub>; 32,5 - C<sub>4</sub>; 17,3 - C<sub>5</sub>; 14,1 - C<sub>6</sub>; 2,6 - C<sub>7</sub>; 1,4 - C<sub>8</sub>; 2,6 - C<sub>9</sub>; 3,5 - C<sub>10</sub>. Выход C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> углеводородов составляет 63,9%.

**Пример 3.** 4,67 г RuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> растворяют в 25 мл воды и добавляют отдельно приго-

товленные растворы солей хрома и марганца: 0,99 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 1,42 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно высушенного при  $105^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 3 ч. Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ\text{C}$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$  с объемной скоростью  $1000\text{ ч}^{-1}$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,00; Cr 0,25; Mn 0,75;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95,0.

Процесс превращения синтез-газа осуществляют по методике примера 1 при температуре опыта  $220^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100\text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия CO составляет 82,0%. Образуются алифатические углеводороды состава, мас. %: 8,9 C<sub>1</sub>; 3,8 C<sub>2</sub>; 12,5 C<sub>3</sub>; 30,4 C<sub>4</sub>; 19,9 C<sub>5</sub>; 15,9 C<sub>6</sub>; 7,0 C<sub>7</sub>; 0,5 C<sub>8</sub>; 0,4 C<sub>9</sub>; 0,7 C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> составляет 66,2%.

Пример 4. 2,98 г  $\text{RuOHCl}_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют отдельно приготовленные растворы солей хрома и марганца: 0,99 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 4,23 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно высушенного на воздухе при  $105^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ\text{C}$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500\text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 2,50; Cr 0,25; Mn 2,25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре опыта  $200^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи синтеза-газа  $100\text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия CO составляет 69,0%. Образуются алифатические углеводороды состава, мас. %: 13,5 C<sub>1</sub>; 3,6 C<sub>2</sub>; 7,0 C<sub>3</sub>; 9,6 C<sub>4</sub>; 22,1 C<sub>5</sub>; 21,6 C<sub>6</sub>; 1,8 C<sub>7</sub>; 2,5 C<sub>8</sub>; 3,2 C<sub>9</sub>; 3,1 C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> составляет 53,3%.

Пример 5. 2,98 г  $\text{RuOHCl}_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют отдельно приготовленные растворы солей марганца и хро-

ма: 0,99 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 4,23 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании добавляют 50,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ\text{C}$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ\text{C}$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500\text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 2,50; Cr 0,25; Mn 2,25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1: при температуре опыта  $220^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100\text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия CO составляет 74,0%. Образуются алифатические углеводороды состава, мас. %: 9,1 C<sub>1</sub>; 3,6 C<sub>2</sub>; 15,6 C<sub>3</sub>; 23,6 C<sub>4</sub>; 17,2 C<sub>5</sub>; 15,8 C<sub>6</sub>; 9,4 C<sub>7</sub>; 3,1 C<sub>8</sub>; 1,4 C<sub>9</sub>; 1,2 C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> составляет 56,6%.

Пример 6. 4,67 г  $\text{RuOHCl}_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют отдельно приготовленные растворы солей хрома и марганца: 2,99 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 0,47 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ\text{C}$ . Пропитку проводят при комнатной температуре 2 ч, а затем смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ\text{C}$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500\text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,0; Cr 0,75; Mn 0,25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре опыта  $200^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100\text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия оксида углерода составляет 65,5%. Продукты реакции содержат углеводороды, мас. %: 9,6 - C<sub>1</sub>; 6,5 - C<sub>2</sub>; 14,8 - C<sub>3</sub>; 6,4 - C<sub>4</sub>; 22,9 - C<sub>5</sub>; 8,7 - C<sub>6</sub>; 12,7 - C<sub>7</sub>; 11,4 - C<sub>8</sub>; 5,6 - C<sub>9</sub>; 1,4 - C<sub>10</sub>.

Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 38,0%.

Пример 7. 4,67 г  $\text{RuOHCl}_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют отдельно приготовленные растворы солей хрома и марганца: 1,99 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 0,94 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $Al_2O_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ C$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ C$  в течение 4 часов, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ C$  5 ч, затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500 \text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ C$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,00; Cr 0,5 и Mn 0,5;  $Al_2O_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре опыта  $220^\circ C$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100 \text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия оксида углерода составляет 63,1%. Продукты реализации содержат углеводороды, мас. %: C<sub>1</sub> 7,8; C<sub>2</sub> 13,6; C<sub>3</sub> 18,2; C<sub>4</sub> 21,4; C<sub>5</sub> 12,3; C<sub>6</sub> 9,5; C<sub>7</sub> 5,9; C<sub>8</sub> 3,3; C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub> 2,3. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 51,9%.

Изменение состава катализатора по сравнению с оптимальными значениями приводит к уменьшению степени конверсии оксида углерода.

В примерах 8-12 приведены данные при использовании составов катализаторов, содержащих компоненты в количествах, выходящих за пределы заявляемых значений.

Пример 8 (для сравнения). 5,25 г  $RuOHCl_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют отдельно приготовленный раствор соли хрома: 1,99 г  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в 15 мл тщательно перемешивают и добавляют 20,0 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $Al_2O_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ C$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ C$  5 ч, затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500 \text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч, при  $500^\circ C$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,50; Cr 0,5;  $Al_2O_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1, при температуре опыта  $200^\circ C$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100 \text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия CO составляет 54,6%. Продукты реакции содержат углеводороды, мас. %: 8,8 C<sub>1</sub>; 3,6 C<sub>2</sub>; 13,1 C<sub>3</sub>; 23,8 - C<sub>4</sub>; 19,9 C<sub>5</sub>; 17,7 C<sub>6</sub>; 5,7 - C<sub>7</sub>; 2,0 - C<sub>8</sub>; 3,2 - C<sub>9</sub>; 2,2 - C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> - 61,4.

Пример 9. 5,25 г  $RuOHCl_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют отдельно приготовленный раствор соли марганца: 0,94 г  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют еще 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $Al_2O_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ C$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной

температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ C$  в течение 3-4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ C$  5 ч, затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500 \text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ C$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,50; Mn 0,5;  $Al_2O_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре опыта  $200^\circ C$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100 \text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия оксида углерода составляет 49,6%.

Продукты реакции содержат углеводороды, мас. %: 10,1 C<sub>1</sub>; 4,5 C<sub>2</sub>; 12,6 - C<sub>3</sub>; 16,7 - C<sub>4</sub>; 18,4 - C<sub>5</sub>; 17,5 - C<sub>6</sub>; 9,2 - C<sub>7</sub>; 4,9 C<sub>8</sub>; 6,1 C<sub>9</sub>. Выход углеводорода фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 52,6%.

Пример 10. 5,02 г  $RuOHCl_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют растворы солей хрома и марганца: 0,68 г  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в 15 мл воды и 1,0 г  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании добавляют 50,0 г  $Al_2O_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ C$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ C$  в течение 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ C$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500 \text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ C$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,3; Cr 0,17; Mn 0,53;  $Al_2O_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре  $200^\circ C$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100 \text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия оксида углерода составляет 43,6%. Продукты реакции содержат углеводороды, мас. %: 11,3 - C<sub>1</sub>; 5,5 - C<sub>2</sub>; 14,2 - C<sub>3</sub>; 18,6 - C<sub>4</sub>; 22,4 - C<sub>5</sub>; 21,1 - C<sub>6</sub>; 6,0 - C<sub>7</sub>; 0,9 - C<sub>8</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> составляет 62,1%.

Пример 11. 2,86 г  $RuOHCl_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют растворы солей

хрома и марганца: 0,99 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 4,32 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ\text{C}$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, а затем смесь нагревают на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ\text{C}$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500\text{ ч}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 2,45; Cr 0,25; Mn 2,30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре  $200^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи синтез-газа  $100\text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия оксида углерода составляет 60,0%. Продукты реакции содержат, мас. %: 13,5 - C<sub>1</sub>; 3,1 C<sub>2</sub>; 5,0 C<sub>3</sub>; 8,8 C<sub>4</sub>; 20,0 C<sub>5</sub>; 19,2 C<sub>6</sub>; 18,3 C<sub>7</sub>; 4,4 C<sub>8</sub>; 4,9 C<sub>9</sub>; 2,8 C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 48,0%.

Пример 12. 4,67 г  $\text{RuOHCl}_3$  растворяют в 25 мл воды, добавляют растворы солей хрома и марганца 3,3 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды и 0,38 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют 20 мл воды.

Затем при перемешивании в раствор добавляют 50,0 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно высушенного на воздухе в течение 3 ч при  $105^\circ\text{C}$ . Пропитку проводят 2 ч при комнатной температуре, затем смесь нагревают на водяной бане до  $60^\circ\text{C}$ , далее смесь упаривают на водяной бане при перемешивании. Полученный катализатор сушат при  $60^\circ\text{C}$  5 ч, а затем восстанавливают в токе водорода ( $V=500\text{ час}^{-1}$ ) в течение 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

Приготовленный таким образом катализатор содержит, мас. %: Ru 4,0%; Cr 0,80; Mn 0,20;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95,0.

Гидрируют CO по методике примера 1 при температуре  $220^\circ\text{C}$  объемной скорости подачи синтез-газа  $100\text{ ч}^{-1}$  и давлении 5 атм. Конверсия оксида углерода составляет 49,3%. Продукты реакции содержат, мас. %:

7,6 C<sub>1</sub>; 3,9 C<sub>2</sub>; 12,1 C<sub>3</sub>; 20,2 C<sub>4</sub>; 26,1 C<sub>5</sub>; 19,4 C<sub>6</sub>; 4,4 C<sub>7</sub>; 2,6 C<sub>8</sub>; 3,1 C<sub>9</sub>; 0,6 C<sub>10</sub>. Выход углеводородов фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> составляет 65,7%.

Данные по гидрированию оксида углерода представлены в таблице. Как видно из таблицы, при использовании заявленного катализатора степень конверсии оксида углерода увеличивается в 1,5 раза (93% против 62,0% для известного), а селективность по фракции C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> возрастает в 3,6 раза (66,0% против 18,0% для известного).

При гидрировании оксида углерода на известном катализаторе образуются значительные количества  $\text{CO}_2$  (24,1-38,8%), на заявленном катализаторе выход  $\text{CO}_2$  не превышает 17,6%, а в некоторых случаях (примеры 2 и 3) не образуется.

На заявленном катализаторе достаточно высокая степень конверсии оксида углерода и селективность по образованию C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> - фракции углеводородов достигаются в более мягких условиях, чем на известном катализаторе.

Использование заявленного катализатора позволяет получать узкие фракции алифатических углеводородов, в частности углеводороды C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, которые могут найти применение в производстве СК и органическом синтезе.

#### Формула изобретения

Катализатор для гидрирования оксида углерода, включающий входящий в активную часть рутений, марганец, промотор и носитель, содержащий оксид алюминия, отличающийся тем, что, с целью увеличения активности и селективности по C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> углеводородной фракции, в качестве промотора катализатор содержит хром при следующем содержании компонентов, мас. %:

Рутений	2,5 - 4,0
Хром	0,25-0,75
Марганец	0,75-2,25
Оксид алюминия	Остальное,

при этом хром и марганец содержатся в активной части катализатора.



№ пробы	Состав катализатора, %				Температура, °С	Давление, атм	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Комплекс окислительный	Содержание, %													
	Ву	Сг	Мп	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					Состав углеводородов, мас. %													
	С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>	С <sub>3</sub>	С <sub>4</sub>	С <sub>5</sub>	С <sub>6</sub>	С <sub>7</sub>	С <sub>8</sub>	С <sub>9</sub>	С <sub>10</sub>	С <sub>11</sub>	С <sub>12</sub>	С <sub>13</sub>	С <sub>14</sub>	С <sub>15</sub>	С <sub>16</sub>	С <sub>17</sub>	С <sub>18</sub>	С <sub>19</sub>	С <sub>20</sub>		
1	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	Предлагается катализатор	13,3	5,4	11,7	27,7	16,3	14,4	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1
2	3,5	0,25	0,75	95,0	220	5	100	100,0	6,1	3,0	16,9	32,5	17,3	14,1	2,6	1,4	2,4	3,5	89,3	83,8	80,8	63,9
3	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	8,9	3,8	12,5	30,9	19,9	15,9	7,0	0,3	0,4	0,7	91,4	82,5	78,7	66,2
4	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	13,5	3,6	7,0	29,5	22,1	21,8	13,8	2,3	1,2	3,1	77,4	63,9	60,3	53,3
5	3,5	0,25	1,25	95,0	200	5	100	100,0	5,6	4,5	14,8	6,4	22,9	27,7	12,7	11,4	5,6	1,4	66,9	59,3	52,8	38,0
6	3,5	0,25	0,75	95,0	220	5	100	100,0	7,8	5,7	13,8	18,2	17,3	15,8	9,4	3,1	1,4	2,3	78,0	71,2	65,3	51,3
7	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	8,2	3,6	13,1	23,8	18,7	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
8	3,5	0,25	1,25	95,0	200	5	100	100,0	10,1	4,5	12,8	38,7	18,4	17,5	9,2	4,9	6,1	2,2	86,9	78,3	74,5	61,4
9	3,5	0,25	1,25	95,0	200	5	100	100,0	11,3	5,5	14,2	18,6	22,8	21,1	6,0	0,9	сн	сн	79,3	69,7	65,2	52,6
10	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	13,5	3,1	5,0	8,8	20,0	19,2	18,3	4,4	4,9	2,8	66,5	56,1	53,0	46,0
11	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	7,6	3,9	12,1	20,2	25,1	19,8	4,4	2,6	3,1	0,6	89,1	81,7	77,8	65,7
12	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	25,4	29,8	25,8	11,0	4,8	1,1	сн	сн	сн	сн	сн	сн	сн	сн
13	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	42,5	25,7	12,9	22,5	11,1	1,5	0,6	сн	сн	сн	сн	сн	сн	сн
14	3,5	0,25	1,25	95,0	220	5	100	100,0	10,0	С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>	С <sub>3</sub>	С <sub>4</sub>	С <sub>5</sub>	С <sub>6</sub>	С <sub>7</sub>	С <sub>8</sub>	С <sub>9</sub>	С <sub>10</sub>	С <sub>11</sub>	С <sub>12</sub>	С <sub>13</sub>

Редактор  
 Составитель Л. Шаповалова  
 Техред М. Моргентал  
 Корректор Н. Милюкова  
 Заказ 1349  
 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