



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1833355 A3

(51)5 C 07 C 1/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 4830117/04
(22) 11.05.90
(46) 07.08.93. Бюл. № 29
(31) 8911075.3
(32) 15.05.89
(33) GB
(71) Шелл Интернэшнл Маатсхаппи БВ (NL)
(72) Мартин Франсискус, Мария Пост, Вил-
либрорд Адельберт Ван Эрп (NL)
(56) Европейская заявка № 127220,
кл. В 01 f 23/86, 1984.

Патент Великобритании № 2161177,
кл. С 07 С 1/04, 1985.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ C_5+ УГЛЕВОДО-
РОДОВ
(57) Сущность изобретения: получение C_5+
углеводородов включает следующие стадии:
в) выбор катализатора, содержащего 83–105
мг кобальта на 1 мл катализатора и 0,8–13
мас. % циркония на 100 мас. ч. пористого

носителя, выбранного из двуокиси кремния,
окси алюминия, алюмосиликата, двуокиси
титана и имеющего площадь наружной по-
верхности S_e 16–40 $см^2/мл$; б) активирова-
ние катализатора контактированием с
потокм водорода или водородсодержаще-
го газа при температуре 150–500°C; в) кон-
тактирование активированного
катализатора в виде неподвижного слоя со
смесью моноокси углерода и водорода,
имеющей соотношение водорода к моно-
окси углерода $F = 1,1–1,8$, в условиях, обес-
печивающих $S_e/F = 12,18–36,36$ при
температуре 180–250°C и давлении 15–50
бар. Предпочтительно $F = 1,1–1,5$ более
предпочтительно $F = 1,1$. Предпочтительно
пористый носитель имеет площадь наруж-
ной поверхности S_e 20–40 $см^2/мл$, предпоч-
тительно S_e/F 21,82–36,36. 4 з. п. ф-лы, 1
табл.

Изобретение касается способа получе-
ния углеводородов посредством катали-
тической реакции окиси углерода с
водородом.

Целью изобретения является повыше-
ние селективности по C_5+ углеводородам.

Было установлено, что избирательность
по C_5+ углеводородам на обогащенном ко-
бальтом катализаторе может быть далее по-
вышена, если аналогичные катализаторы,
имеющие специфическую наружную катали-
тическую поверхность (S_e), на-
ходятся в контакте в фиксированном слое
при специфическом отношении (F) подачи
водорода/окиси углерода.

Цель изобретения достигается настоя-
щим способом получения углеводородов
 C_5+ путем каталитической реакции окиси уг-
лерода с водородом, включающим стадии:

выбор катализатора, содержащего
83–105 мг кобальта на 1 мл катализато-
ра; 0,8–13 мас.ч. циркония на 100 мас.ч. по-
ристого носителя, выбранного из двуокиси
кремния, окиси алюминия, алюмосиликата,
двуокиси титана, имеющего площадь на-
ружной поверхности S_e 16–40 $см^2/мл$;

активацию катализатора контактирова-
нием с потокм водорода или водородсо-
держащего газа при 150°C;

контактирование активированного ка-
тализатора в форме неподвижного слоя со

(19) SU (11) 1833355 A3

смесью окиси углерода и водорода, имеющий отношение подачи (F) водорода/окиси углерода порядка 1,1–1,8, в условиях, обеспечивающих S_e/F 12, 18–36,36 при температуре 180–250°C и давлении 15–50 бар.

В предпочтительном варианте исполнения способа отношение подачи F должно быть 1,1–1,5, еще более предпочтительно, чтобы F было равно 1,1. Предпочтительно, чтобы площадь наружной поверхности была равной 20–40 см²/мл. Предпочтительно проводить процесс таким образом, чтобы соблюдалось условие $S_e/F = 21,82–36,36$.

Наружная каталитическая поверхность площадью S_e может быть определена для представляемого образца данного объема, выраженного в мл, путем определения наружной поверхностной площади, выраженной в см², каждой каталитической частицы, присутствующей на ней, путем суммирования установленных наружных поверхностных площадей и путем деления суммы на объем образца.

Пористый носитель, который должен использоваться в способе согласно изобретению — кремнезем, глинозем, алюмосиликат или окись титана, особенно кремнезем. Средний размер каталитических частиц примерно между 0,2 и 5 мкм, предпочтительно между 0,5 и 3 мкм, более предпочтительно между 1 и 2,5 мкм.

Промотированные кобальтом катализаторы, используемые в способе согласно изобретению, предпочтительно получают путем одной из следующих операций:

а) сначала наносится кобальт путем пропитывания за одну или больше стадий, затем другой металл аналогичным образом наносится путем пропитывания за одну или больше стадий;

б) сначала наносится другой металл путем пропитывания за одну или больше стадий, затем аналогичным образом наносится кобальт путем пропитывания за одну или больше стадий;

в) сначала наносится кобальт путем перемешивания за одну стадию, или

г) материал носителя экструдирован с последующим пропитыванием кобальтом и/или другим металлом.

Было неожиданно обнаружено, что избирательность по C₅₊ углеводородам улучшается при специфической наружной каталитической поверхности площади (S_e) при отношениях подачи меньше 1,9, так как при уменьшении отношения подачи возрастает возникновение так называемой реакции Будурда, особенно в нижней (по ходу процесса) части реактора, приводя к преоб-

разованию окиси углерода в двуокись углерода или в углерод. Углерод будет оседать на катализаторе, такое осаждение разрушительно для активности катализатора. Подача смеси водород/окись углерода используемой в способе согласно изобретению, должно быть при отношении подачи водорода/окиси углерода меньше 1,9, согласно изобретению F = 1,1–1,8. Предпочтительно отношение подачи равно 1,1–1,5 еще более предпочтительно отношение подачи равно 1,1.

Предпочтительно площадь наружной поверхности S_e промотированного кобальтом катализатора составляет 20–40 см²/мл.

Объемная скорость реакции согласно изобретению находится в интервале между 50 и 5000 Нл/л/ч, предпочтительно между 300 и 1500 Нл/л/ч.

Смеси окиси углерода и водорода, которые соответствуют способу согласно изобретению, могут быть получены путем конверсии легких углеводородов, как метан, с водяным паром или частичным окислением. Особое предпочтение отдается использованию природного газа в качестве исходного сырья.

Каталитический процесс согласно изобретению нормально проводится при температуре 180–250°C, предпочтительно при 200–230°C. Давление реакции от 15 до 50 бар абсолют, предпочтительно 20–40 бар абсолют.

Перед применением катализаторов в способе согласно изобретению промотированные кобальтом катализаторы должны быть активированы. Это активирование осуществляют путем контактирования катализаторов при температуре между 150 и 500°C с водородом или газом, содержащим водород, предпочтительно при температуре между 200 и 350°C.

Высота слоя катализатора может изменяться между 1 и 20 м, предпочтительно между 5 и 14 м.

Пример. Десять катализаторов Co/Zr/SiO₂ (катализаторы 1–10) были получены путем пропитывания сферических кремнеземных носителей растворами соединений кобальта и циркония. В каждой стадии пропитывания использовалось количество раствора, объем которого в носителе по существу соответствовал объему пор соответствующего носителя. После каждой стадии пропитывания растворитель удалялся путем нагревания, материал кальцинировался при 500°C. После заключительной кальцинации составы активировались в водороде следующим образом:

катализаторы 1 и 4 при 250°C и катализаторы 1,3 и 5-10 при 260°C.

Катализаторы 1-10 были получены следующим образом.

Катализаторы 1 и 4.

Одностадийное пропитывание кремнеземного носителя водным раствором нитрата кобальта, после чего следовало одностадийное пропитывание нагруженного кобальтом носителя водным раствором нитрата циркония.

Катализаторы 2, 3 и 5-10.

Двухстадийное пропитывание кремнеземного носителя водным раствором тетра-*n*-пропоксида циркония в смеси *n*-пропанола, толуола и ацетилацетона с последующим одностадийным пропитыванием нагруженного цирконием носителя водным раствором нитрата кобальта.

Дальнейшие подробности в отношении катализаторов 1-10 приведены в таблице. Катализаторы 1-10 использовались для получения углеводородов из смеси окиси углерода и водорода, имеющей молекулярные отношения H_2/CO , приведенные в таблице.

Реакции с разными катализаторами проводились с заранее определенной смесью углерода и водорода при такой температуре, что объемный выход в единицу времени (C_5+ продукции г/л/ч) составил 100.

Из таблицы видно, что эксперименты, проведенные с катализаторами 1-7 и 9, соответствуют изобретению и показывают избирательность C_5+ более чем 80 мас.%, тогда как эксперименты, проведенные с катализаторами 8 и 10, показывают значительно меньшую избирательность C_5+ (72-78 мас.%). Решающим для повышения

избирательности C_5+ является комбинация специфической наружной каталитической поверхностью площади S_e и специфическим отношением подачи F водорода/окиси углерода; отношение этих величин (S_e/F) должно быть больше или равно 12,18, но меньше или равно 36,36, предпочтительно в диапазоне 21,82-36,36.

Ф о р м у л а и з о б е т е н и я

1. Способ получения C_5+ углеводородов путем каталитической реакции моноокси углерода с водородом, отличающийся тем, что включает следующие стадии: выбор катализатора, содержащего 83-105 мг кобальта на 1 мл катализатора и 0,8-13 ч по массе циркония на 100 ч по массе дористого носителя, выбранного из двуокиси кремния, окиси алюминия, алюмосиликата, двуокиси титана и имеющего площадь наружной поверхности S_e 16-40 cm^2/ml , активирование катализатора контактированием с потоком водорода или водородсодержащего газа при температуре 150-500°C, и контактирование активированного катализатора в виде неподвижного слоя со смесью моноокси углерода и водорода, имеющей отношение водорода к моноокиси углерода F 1,1-1,8 в условиях, обеспечивающих соотношение S_e/F 12,18-36,36 при температуре 180-250°C и давлении 15-50 бар.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что $F = 1,1-1,5$.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что $F = 1,1$.

4. Способ по пп. 1-3, отличающийся тем, что площадь наружной поверхности $S_e = 20-40 cm^2/ml$.

5. Способ по пп. 1-5, отличающийся тем, что $S_e/F = 21,82-36,36$.

Показатель	Номер катализатора										
	1	2A	2B	3	4	5	6	7	8	9	10
Нагрузка цирконием, мас.ч. $Zr/100$ мас.ч. SiO_2	0,9	12	12	12	0,9	12	12	12	12	12	12
Нагрузка кобальтом, мг Co/ml катализатора	83	102	102	96	90	101	105	102	100	96	101
Наружная поверхностная площадь S_e , cm^2/ml	24	23	23	24	22	21	40	20	20	16	14
Температура, °C	217	210	218	220	225	218	210	225	212	230	225
Давление бар абс.	20	25	25	25	20	20	25	25	25	25	25
Объемная скорость H_2-CO , $мл \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$	600	600	750	600	600	600	750	600	600	600	750
Отношение (F) H_2/CO	1,8	1,3	1,5	1,1	1,5	1,5	1,1	1,1	1,8	1,1	1,8
Конверсия H_2-CO , об. %	84	85	72	84	83	84	78	83	85	84	68
Выход (производительность) C_5+ углеводородов, г $\cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$	101	104	108	102	100	102	106	100	103	101	106
Избирательность по C_5+ углеводородам, мас. %	81	84	96	90	81	82	90	87	78	81	72
Отношение S_e/F	13,33	12,73	15,33	21,82	14,67	14,00	36,36	18,18	11,11	14,55	7,78