



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1836146 A3

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО СССР  
(ГОСПАТЕНТ СССР)

(51)5 В 01 J 37/04, 21/04, 23/74

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- 1
- (21) 4895384/04  
(22) 30.04.91  
(46) 23.08.93. Бюл. № 31  
(31) 9010075.1  
(32) 04.05.90  
(33) GB  
(71) Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL)  
(72) Анна Хендрика Йаустра и Боб Схеффер (NL)  
(56) Патент США № 4522939, кл. В 01 J 21/04, опублик. 1985.  
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРУДАТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА  
(57) Использование: в производстве катализаторов. Сущность изобретения: продукт — экструдат на основе оксида алюминия и ка-

2

тализатор на основе оксидов кобальта, циркония и алюминия, взятых в массовом соотношении (25-70):(12-32):100. Условия реакции: экструдент получают смешением материала носителя-предшественника оксида алюминия (бемит, псевдобемит, гибсит или их смеси) с источником кобальта (карбонат или нитрат кобальта или их смеси) и растворителем, экструдированием полученной смеси и сушкой. В экструдируемую смесь можно свести пептизирующий агент (уксусную кислоту, взятую в количестве 10-20 мол. % от сухого оксида алюминия). Целесообразно введение промотора — металла IV в группы Периодической системы, например его карбоната или гидроксида. Катализатор может быть получен из указанного экструдата, который высушивают и прокалывают. 2 с.п. и 12 з.п. ф-лы, 3 табл.

Изобретение относится к приготовлению катализаторов и касается способа получения экструдата на основе оксида алюминия, используемого для приготовления катализатора для получения углеводородов из синтез-газа, а также способа получения этого катализатора.

Цель изобретения — повышение активности катализатора, полученного с использованием экструдата на основе оксида алюминия.

Эта цель достигается согласно изобретению тем, что в способе получения экструдата на основе оксида алюминия для катализатора получения углеводородов из синтез-газа, включающем смешение компо-

нента из материала носителя с источником кобальта и растворителем и сушку полученного экструдата в качестве материала носителя используют предшественник оксида алюминия и после смешения полученную смесь экструдируют.

Согласно изобретению предшественник оксида алюминия выбирают из группы: бемит, псевдобемит, гибсит или их смеси.

В качестве источника кобальта используют соединение кобальта, выбранное из группы карбонат, гидроксид или нитрат кобальта и их смесей.

Предпочтительно по изобретению в экструдируемую смесь дополнительно вводят пептизирующий агент.

(19) SU (11) 1836146 A3

вес.%, да В качестве пептизирующего агента обычно используют уксусную кислоту, взятую в количестве 10-20 мас. % от сухого веса оксида алюминия, являющимся основным компонентом смеси.

Предпочтительно также в смесь для экструдирования дополнительно добавляют оксид источника промотора - металла IV-группы Периодической системы.

Источником промотора является соединение, выбранное из группы гидроксид и карбонат.

Предшественник окиси алюминия смешивают с источником кобальта и растворителем для приготовления экструдированной смеси. Растворитель применяют для получения тщательно перемешанной смеси предшественника окиси алюминия и источника кобальта, причем им может быть любой из соответствующих растворителей, известных в технике.

Растворители, пригодные для приготовления экструдированной смеси или массы, включают в себя полярные растворители, например, воду и алканоламы низшего ряда, например, этанол и метанол и их смеси.

Наиболее обычным растворителем является вода. Количество растворителя, применяемого для образования экструдированной смеси, таково, что полученная смесь получает соответствующую способность к экструдированию, т.е. смесь можно легко экструдировать через соответствующую плиту фильеры и получать экструдаты, сохраняющие свою форму во время операции сушки. Обычно экструдированная смесь содержит растворитель в количестве от 20 вес. % до 120 вес. % от веса сухого предшественника окиси алюминия.

Экструдированная смесь обычно находится в форме пасты, полученной пептизацией предшественника окиси алюминия. Соответствующие пептизирующие агенты для включения их в экструдированную смесь хорошо известны в технике и представляют собой слабые кислоты, например, муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты. Уксусная кислота является особенно предпочтительным агентом для пептизации. Количество пептизирующего агента достаточно для приготовления смеси, и оно обычно составляет 1-25 вес. % на основе сухого веса предшественника окиси алюминия. Предпочтительно экструдированная смесь содержит от 3 до 20 вес. % пептизирующего агента. Было обнаружено, что экструдированные смеси, содержащие пептизирующий агент в количестве, находящимся в верхнем пределе предпочтительного интервала, т.е. от 10 до 20 вес. %, особенно примерно 15

вес. %, дают особенно прочные экструдаты на основе окиси алюминия.

Существенным признаком способа в соответствии с настоящим изобретением является совместное экструдирование источника кобальта с предшественником окиси алюминия. Источник кобальта содержит любое соединение, пригодное для приготовления экструдированной смеси с предшественником окиси алюминия, и растворитель, и позволяющее восстанавливать до металлического элемента соединение кобальта. Примерами соответствующих соединений, содержащих кобальт, являются неорганические или органические соли, например, нитраты, гидроксиды и окислы. Особыми примерами источников кобальта являются нитрат и гидроксид кобальта. В общем гидроксиды являются предпочтительными в качестве источников кобальта, потому что во время восстановления испаряемый продукт разложения (вода) не создает проблемы для окружающей среды.

Обычно выбирают такое количество источника кобальта, чтобы полученные экструдаты содержали 10-300 вес. частей кобальта, железа или никеля на 100 вес. частей окиси алюминия. Предпочтительно содержание кобальта в готовом экструдате находится в пределах примерно 25-200 вес. частей, предпочтительно 40-100 вес. частей, а лучше всего 50-100 вес. частей на 100 вес. частей окиси алюминия.

Реологию экструдированной смеси можно улучшить путем добавки структурирующего агента, например, полиакриламидов, известных под торговой маркой N ALCO и карбоксиметилцеллюлозы, например, AVICEL.

Для улучшения характеристик текучести экструдированной смеси в экструдере можно добавлять поверхностно-активное вещество или полиэлектролит. Поверхностно-активное вещество или полиэлектролит снижает вязкость смеси, обеспечивает получение более гладкой текстуры экструдата и упрощает операцию резки экструдированного изделия. Также можно улучшить образование макропор в прокаленной каталитической массе путем включения агентов, которые могут, в свою очередь, улучшить каталитические свойства конечных продуктов. Соответствующие поверхностно-активные вещества включают в себя катионные поверхностно-активные вещества, например, жирные амины, четвертичные соединения аммония, алифатические монокарбоновые кислоты, этоксилированные алкиламины, поливинилпиридин, соединения сульфоксония, сульфония, фосфония и йодиния, анионные поверхностно-активные ве-

щества, например, акрилизированные ароматические соединения, ациклические монокарбоновые кислоты, жирные кислоты, сульфированные ароматические соединения, сульфаты спиртов, сульфаты смеси спирта с эфиром, сульфированные жиры и масла, соли фосфиновой кислоты и нейонные поверхностно-активные вещества, например, полиоксиэтиленалкилфенолы, полиоксиэтиленалкиламиды, полиовинилгликоли ацетиленового ряда.

Экструдированный предшественник окиси алюминия, источник кобальта и растворитель совместно смешивают, чтобы посредством тщательного смешивания этих ингредиентов приготовить смесь, которую можно экструдировать. Время смешивания обычно примерно 10-100 мин, предпочтительно примерно 35-80 мин. Обычно экструдированная смесь имеет содержание твердых частиц примерно 15-65% по массе, предпочтительно примерно 25-55 вес. %.

После совместного смешивания экструдированную смесь можно экструдировать с использованием обычного экструдера. Можно применять экструдер шнекового типа для экструдирования через плиту фильеры с отверстиями требуемой формы и размера. Экструдированные пряди режут до требуемой длины и затем сушат. Экструдированные заготовки можно получать любого соответствующего сечения, например круглого, с множеством выступов или в форме экструдированных заготовок. Экструдированные заготовки с тремя выступами и полые цилиндры являются очень подходящими изделиями.

Экструдаты могут содержать один или несколько промоторов, выбранных из металлов группы IV в Периодической таблице. Промотор можно добавлять в экструдат обычными способами осаждения либо путем его включения в экструдированную смесь. Если промотор необходимо осаждать на экструдатах, то можно применять любой известный способ осаждения, например, пропитка. Предпочтительно промотор добавляют в экструдированную смесь, таким образом можно исключить применение отдельной стадии осаждения, и требуемые экструдаты можно образовать на одну операцию.

Можно применять любой источник промотора. Когда источник промотора добавляют в экструдированную смесь, то желательно, чтобы это не оказывало вредного воздействия на характеристики экструдирования смеси. Для включения в экструдированную смесь пригодны как неорганические, так и органические соединения промотора. При-

мерами соответствующих соединений являются окислы, гидроокиси и карбонаты. Соответствующими соединениями циркония являются гидроокись циркония, карбонат циркония и карбонат циркония и аммония.

Хотя количество применяемого промотора зависит от того, каким способом добавляют промотор (осаждение или совместное экструдирование), тем не менее количество промотора обычно находится в пределах примерно 0,1-100 вес. частей на 100 вес. частей окиси алюминия. Предпочтительно количество промотора составляет 5-50 частей по массе окиси алюминия.

Другим объектом изобретения является способ получения катализатора для получения углеводородов из синтеза газа. Известен способ получения такого катализатора путем смешения компонента из материала носителя с источником кобальта и растворителем, сушки и прокалывания полученного экструдата (см. патент США № 4522939, кл. В 01 J 21/04, опублик. 1985).

Цель изобретения — получение катализатора с повышенной активностью.

Эта цель согласно изобретению достигается тем, что в способе получения катализатора для получения углеводородов из синтеза газа, включающем смешение компонента из материала носителя с источником кобальта и растворителем, сушку и прокалывание полученного экструдата в качестве материала носителя используют предшественник оксида алюминия и после смешения полученную смесь экструдировать.

Предшественник оксида алюминия выбирают из группы: бемит, псевдобемит, тибсит или их смеси.

В качестве источника кобальта используют соединение кобальта, выбранное из группы карбонат, гидроксид или нитрат кобальта и их смесей.

В экструдированную смесь дополнительно вводят пептизирующий агент.

В качестве пептизирующего агента используют уксусную кислоту, взятую в количестве 10-20 мас. % от сухого веса оксида алюминия.

В смесь для экструдирования дополнительно добавляют источник промотора — металла IV в группы Периодической системы.

Источник промотора является соединением, выбранное из группы гидрооксид и карбонат.

Температура прокалывания обычно находится в пределах от примерно 300 до 1000°C, предпочтительно примерно 400-900°C. Если экструдированная смесь, применяемая для формования экструдата, не содержит промотора, то способ пригото-

ния катализатора может включать в себя дополнительную стадию, во время которой соединение промотора осаждают на экструдат до его прокаливания.

После прокаливания катализатор активируют путем восстановления предпочтительно при температуре восстановления меньше 300°C. Наиболее предпочтительной является температура восстановления в пределах примерно 250–280°C. Такое восстановление может осуществляться *in situ*, т.е. в реакторе с находящимся в нем катализаторе. Восстановление очень успешно проводят путем контактирования катализатора с водородом или водород-содержащим газом.

Каталитическое получение углеводородов из исходного сырья, содержащего газ для синтеза, возможно в комбинации с метанолом, заключается в контактировании исходного сырья с описанным катализатором, причем этот способ осуществляют обычно при температуре 100–600°C, типично 150–350°C, предпочтительно 180–270°C и наиболее предпочтительно при температуре 200–250°C и под давлением, обычно 1–200 бар абсолютных, предпочтительно 10–70 бар абс. Объемная скорость обычно от примерно 200 до 20000 м<sup>3</sup> (STP) газообразного исходного материала/м<sup>3</sup> в зоне реакции/час. Эта величина относится к стандартной температуре (°C) и давлению (1 бар, абс.). Предпочтительно исходное сырье состоит из водорода и окиси углерода в молярном отношении от 0,9:1 до 3:1, предпочтительно 1:1-2,3:1.

В предпочтительном исполнении получение углеводородов из окиси углерода и водорода осуществляют на первой стадии в двухстадийном процессе производства средних дистиллятов.

Для этой цели получаемые углеводороды или, по крайней мере, та часть продукта, который имеет начальную температуру кипения выше конечной температуры кипения требуемой фракции среднего дистиллята, подвергают каталитической гидрообработке на второй стадии процесса. Каталитическую гидрообработку соответственно проводят посредством контактирования углеводородного материала с первой стадии при повышенной температуре и давлении в присутствии водорода с катализатором, содержащим один или несколько металлов, имеющих активность к гидрогенизации, поддерживаемым на носителе.

Во время гидрообработки предпочтительно отдается применению катализатора, содержащего один или несколько металлов из группы VIII на носителе. Особенно предпоч-

тителен катализатор, содержащий платину на носителе, 13–15 вес. % которого составляют окись алюминия и остальное двуокись кремния. Предпочтительными условиями гидрообработки являются температуры в пределах примерно 175–400°C, особенно примерно 250–350°C, парциальное давление водорода 1–25 МПа, в частности 2,5–15 МПа, объемная скорость от 0,1 до 5 кг/л час особенно 0,25–2 кг л/час и отношение содержания водорода к маслу 100–5000 норм.л/кг, особенно 250–2500 норм.л/кг.

Способ получения экструдатов на основе окиси алюминия и приготовления катализаторов с использованием полученных таким образом экструдатов описан далее на следующих иллюстративных примерах.

#### Пример 1.

Получение экструдата.

Различные экструдаты согласно изобретению, составы которых указаны в табл. 1, были получены следующим образом.

Псевдобемит пептизировали с применением разбавленной ледяной уксусной кислоты 3 вес. % на сухой основе. После этого добавляли источник кобальта и источник циркония в любом требуемом порядке. Наконец, добавляли воду в таком количестве, чтобы для экструдированной смеси были получены требуемые потери в весе при прокаливании (ПВП). Эту смесь подвергали тщательному перемешиванию в течение определенного отрезка времени. Наконец, добавляли структурирующий агент AVICEL и возможно агент для улучшения текучести смеси.

Полученную таким образом смесь экструдировали в экструдере с 1-дюймовой насадкой и матрицей, имеющей 1,7 мм три выступа. Экструдированные заготовки, имеющие форму с тремя выступами, сушили и прокаливали при температуре примерно 500°C.

Все смеси показали от хорошей до исключительной способности к экструдированию.

Рабочие характеристики катализаторов. Прокаленные экструдаты, теперь называемые катализаторами и имеющие те же номера, измельчали, загружали в реактор и сушили при температуре 260°C в потоке азота. Высушенный катализатор восстановили путем увеличения содержания водорода в потоке азота. Температура во время восстановления равнялась 260°C.

После восстановления температуру уменьшили до примерно 195°C, а давление постепенно увеличили до 26 бар.

Газ для синтеза вводили в реактор с объемной часовой скоростью 800 нормальных литров в час. Температуру катализатора

отрегулировали таким образом, чтобы получить примерно 60–70% конверсии  $H_2+Co$ , что соответствует объемной производительности (ОП) примерно 100 г/л/ч. Рабочая характеристика этих катализаторов, выраженная как избирательность  $C_5+$ , дана в табл. 2.

Для целей сравнения была испытана работа двух известных катализаторов, а именно пропитанного катализатора  $25 Co/1Z/100 SiO_2$  и пропитанного катализатора  $25 Co/1La/0,5P/100 Al_2O_3$ . Первый катализатор восстанавливали при температуре  $260^\circ C$ , тогда как последний — при  $350^\circ C$ . При одинаковых условиях синтеза избирательность по  $C_5+$  составила 90% и 88% по массе соответственно. Таким образом можно увидеть, что катализаторы, полученные в соответствии с настоящим изобретением, не имеют каких-либо недостатков, связанных с описанными выше известными катализаторами на основе окиси алюминия, действительно они показали улучшенную активность.

#### Пример 2.

Применяя основной способ из примера 1, приготовили шесть дополнительных экструдатов. Составы экструдатов указаны в табл. 3.

Полученные экструдаты испытали на сопротивление раскалыванию (Н/м), значение которого дано в таблице III. Можно увидеть, что способ согласно настоящему изобретению можно применять для получения экструдатов на основе окиси алюминия, имеющих очень высокую стойкость к раскалыванию. В частности можно увидеть, что применение некоторого количества пептизирующего агента в верхнем предпочтительном пределе 3–20% позволяет получить экструдаты, имеющие особенно высокую стойкость к раскалыванию.

#### Формула изобретения

1. Способ получения экструдата на основе оксида алюминия для катализатора получения углеводородов из синтез-газа, включающий смешение компонента из материала носителя с источником кобальта и растворителем и сушку полученного экструдата, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью на основе данного экструдата, в качестве материала носителя используют предшественник оксида алюминия и после смешения полученную смесь экструдируют.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что предшественник оксида алюминия выбирают из группы: бемит, псевдобемит, гибсит или их смеси.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что в качестве источника кобальта используют соединение кобальта, выбранное из группы: карбонат, гидроксид или нитрат кобальта и их смеси.

4. Способ по пп. 1–3, отличающийся тем, что в экструдируемую смесь дополнительно вводят пептизирующий агент.

5. Способ по пп. 1–4, отличающийся тем, что в качестве пептизирующего агента используют уксусную кислоту, взятую в количестве 10–20% от сухой массы оксида алюминия.

6. Способ по пп. 1–5, отличающийся тем, что в смесь для экструдирования дополнительно добавляют источник промотора — металла IV в группы Периодической системы.

7. Способ по пп. 1–6, отличающийся тем, что источником промотора является соединение, выбранное из группы: гидроксид и карбонат.

8. Способ получения катализатора для получения углеводородов из синтез-газа, включающий смешение компонента из материала носителя с источником кобальта и растворителем, сушку и прокаливание полученного экструдата, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью, в качестве материала носителя используют предшественник оксида алюминия и после смешения полученную смесь экструдируют.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что предшественник оксида алюминия выбирают из группы: бемит, псевдобемит, гибсит или их смеси.

10. Способ по пп. 8–9, отличающийся тем, что в качестве источника кобальта используют соединение кобальта, выбранное из группы: карбонат, гидроксид или нитрат кобальта и их смеси.

11. Способ по пп. 8–10, отличающийся тем, что в экструдируемую смесь дополнительно вводят пептизирующий агент.

12. Способ по пп. 8–10, отличающийся тем, что в качестве пептизирующего агента используют уксусную кислоту, взятую в количестве 10–20% от сухой массы оксида алюминия.

13. Способ по пп. 8–12, отличающийся тем, что в смесь для экструдирования дополнительно добавляют источник промотора — металла IV в группы Периодической системы.

14. Способ по пп. 8–13, отличающийся тем, что источником промотора является соединение, выбранное из группы гидроксид и карбонат.



Таблица 1

Таблица 1

Материал	Экструдат			
	1	2	3	4
Предшественник <sup>1)</sup> окиси алюминия:				
псевдобемит	1337	84	84	76
Источник Со <sup>1)</sup>				
Со(ОН) <sub>2</sub>	1264	28	28	72
Источник Zr <sup>1)</sup>				
Zr(ОН) <sub>4</sub>	580	13		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zr(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	53		14	33
Растворитель (г):				
вода	1275	80	70	20
Уксусная кислота (г):	87	4	4	5
Структурирующий агент (г):	403	1,6	1,6	2,3
ПВП (% по массе)	47	50	53	51
Время смешивания (мин):	407	57	70	57
Способность к экструдированию:	исключительная	хорошая	гладкий экструдат	гладкий экструдат
Отношение содержания по массе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Со/Zr	100/70/32	100/25/12	100/25/12	100/70/32

1) Сухой вес (г) на основе окислов.

Таблица 2

	Катализатор				
	1	2	3	4	5
Температура восстановления (°C)	260	260	260	260	260
Отношение H <sub>2</sub> /CO в загрузке	1,1	1,1	1,1	1,1	2,1
Температура (°C)	202	220	222	201	193
Работа (часы)	135	100	110	110	70
Конверсия H <sub>2</sub> +CO	67	61	65	63	66
ОП (г/л/ч)	108	100	105	104	106
Избирательность C <sub>5</sub> + (% по массе)	91	87	89	91	89

Таблица 3

Материал	Экструдат					
	5	6	7	8	9	10
Предшественник <sup>1)</sup>						
окси алюминия						
псевдобемит	75	75	75	75	75	75
Источник Со <sup>1)</sup> :						
Со(OH) <sub>2</sub>	71,5	71,5	71,5	71,5	71,5	71,5
Источник Zr <sup>1)</sup> :						
Zr(OH) <sub>4</sub>	32,4	32,4	32,4	32,4	32,4	32,4
Растворитель (г):						
вода	100	100	100	80	80	80
Уксусная кислота <sup>2)</sup> (% по массе)	6,5	6,5	6,5	15	15	15
Структурирующий агент (% по массе)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
ПВП (% по массе)	47,5	47,5	47,5	45,8	45,8	45,8
Время смешивания (мин):	74	74	74	80	80	80
Способность к экструдированию:	исключительная	исключительная	исключительная	исключительная	исключительная	исключительная
Температура прокаливания (°C):	560	630	700	560	630	700
Стойкость к раскалыванию (Н/м)	51	53	45	74	78	89

1) Сухой вес (г) от веса окислов.

2) От сухого веса окиси алюминия.

Редактор

Составитель В. Назина  
Техред М. Моргентал

Корректор Н. Милюкова

Заказ 2994

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