

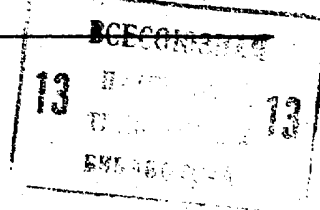


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1217246** **A**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(51) 4 В 01 J 37/30, 37/04, 23/06,
С 07 С 1/04



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 3618701/23-04

(22) 18.07.83

(31) Р 3228270.2

(32) 29.07.82

(33) DE

(46) 07.03.86. Бюл. № 9

(71) Дегусса АГ (DE)

(72) Михаэль Бааке, Клаус Деллер,
Петер Кляйншмит (DE) и Эдгар Кобер-
штайн (AT)

(53) 66.097.3 (088.8)

(56) Заявка ФРГ, кл. С 07 С 1/04,
опублик. 1981.

Патент США № 4096163,
кл. С 07 С 1/04, опублик. 1978.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ СИН-
ТЕЗ-ГАЗА В УГЛЕВОДОРОДЫ И СПОСОБ ЕГО
ПОЛУЧЕНИЯ.

(57) 1. Катализатор для конверсии
синтез-газа в углеводороды, содержа-
щий цеолит, включающий оксид цинка,
и связующее, отличающийся
с тем, что, с целью увеличения
селективности катализатора по этану,
в качестве цеолита он содержит цео-
лит, выбранный из группы пентасил в
натриевой или водородной форме, цео-
лит типа У и морденит в водородной
форме и включающий 0,74-10,7 мас.%
оксида цинка, и в качестве связую-
щего - диоксид кремния при следую-
щем содержании компонентов, мас.%:

Один из указанных	
цеолитов, включаю-	
щий 0,74-10,7 мас.%	
оксида цинка	82-87
Диоксид кремния	13-18

2. Катализатор по п.1, отлича-
ющийся с тем, что пентасил

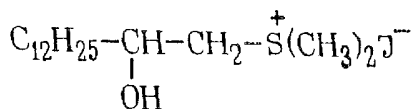
имеет структуру, отвечающую рентге-
нограмме со следующими характерис-
тичными интерференциями:

d-значение	Интерференция
11,17±0,1	52
10,05±0,1	35
6,34±0,1	5
4,98±0,03	4
4,35±0,03	18
4,27±0,03	23
3,85±0,03	100
3,74±0,03	54
3,66±0,03	22
3,45±0,03	7
3,34±0,03	8
2,98±0,02	12
2,49±0,02	12
2,00±0,02	8

3. Способ получения катализатора
для конверсии синтез-газа в углево-
дороды путем обработки цеолита вод-
ным раствором соли цинка, сушки, фор-
мования со связующим и прокаливания,
отличающийся с тем, что,
с целью получения катализатора с
повышенной селективностью по отно-
шению к этану, в качестве цеолита
используют пентасил в натриевой или
водородной формах или цеолит типа У,
или морденит в водородной форме и в
качестве связующего используют диок-
сид кремния.

4. Способ по п.3, отличаю-
щийся с тем, что используют пен-
тасил, получаемый путем взаимодейст-
вия в воде алюмината натрия, гидро-
ксида натрия, осажденной кремниевой
кислоты и соединения следующей фор-
мулы

(19) **SU** (11) **1217246** **A**



при температуре 160°C под собственным давлением в автоклаве с последующим отделением осадка образовавшегося пентасила, его промывкой

и сушкой или используют пентасил, получаемый описанным выше способом и обработанный кислотой для перевода в водородную форму, полученный пентасил обрабатывают водным раствором соли цинка, сушат и формуют со связующим, содержащим диоксид кремния.

1

Изобретение относится к катализаторам для конверсии синтез-газа в углеводороды и способам их получения с повышенной селективностью по отношению к этану.

Целью изобретения является увеличение селективности катализатора по этану и получение катализатора с повышенной селективностью по отношению к этану путем содержания и использования определенного типа цеолита и связующего.

Кроме того, катализатор с повышенной селективностью получают за счет формирования специфической структуры цеолита в присутствии гидроксисоединения при определенном режиме взаимодействия компонентов, его образующих.

Пример 1. Получение катализатора. 5 г алюмината натрия и 25 г гидроокиси натрия растворяют в 50 мл воды и приготовленный раствор прибавляют к суспензии 200 г осажденной кремниевой кислоты и 75 г $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CHONCH}_2\text{S}^+(\text{CH}_3)_2\text{J}^-$ в 2000 мл воды. Смесь перемешивают в течение 80 ч при 160°C в автоклаве при собственном давлении, после чего фильтруют и промывают продукт водой до pH 9. Влажную массу на фильтре суспендируют в 2 л этилового спирта, продукт отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат при 120°C. 100 г высушенного силиката перемешивают в 1 л 2 н. раствора соляной кислоты в течение 2 ч при 80°C, продукт отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат при 120°C.

Данные анализа: 0,06 мас.% оксида натрия; 1,74 мас.% оксида алюми-

2

ния; 91,1% диоксида кремния; 3,2% п.п.п.

На рентгеновской дифракционной диаграмме силикат алюминия имеет следующие характеристичные интерференции:

	d-значение	Интерференция
10	11,17±0,1	52
	10,05±0,1	35
	6,34±0,1	5
	4,98±0,03	4
15	4,35±0,03	18
	4,27±0,03	23
	3,85±0,03	100
	3,74±0,03	54
	3,66±0,03	22
	3,45±0,03	7
20	3,34±0,02	8
	2,98±0,02	12
	2,49±0,02	12
	2,00±0,02	8

Пример 2. 50 г алюмосиликата в соответствии с примером 1 перемешивают в растворе, содержащем 136,3 г хлористого цинка в 500 мл воды, в течение часа при 80°C, продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученный силикат алюминия, содержащий цинк, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	0,74
Оксид натрия	0,01
Оксид алюминия	1,63
Диоксид кремния	Остальное

Пример 3. 50 г алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 1, без обработки кислотой (0,75 мас.% оксида натрия, 1,52 мас.% оксида алюминия, 89,6 мас.% диоксида кремния) перемешивают в растворе,

содержащем 500 г хлористого цинка в 500 мл воды, в течение двух часов при 80°C и непосредственно после этого, по аналогии с примером 2, производят обработку.

Полученный алюмосиликат, содержащий цинк, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	1,17
Оксид натрия	0,18
Оксид алюминия	1,15
Диоксид кремния	Остальное

Пример 4. 50 г алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 1, суспендируют в растворе, содержащем 1,25 г хлористого цинка в 100 мл воды и суспензию перемешивают в течение двух часов при 80°C. Полученную смесь сушат при 50°C и давлении 50 мбар.

Полученный алюмосиликат, содержащий цинк, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	1,5
Оксид натрия	0,03
Оксид алюминия	1,54
Диоксид кремния	Остальное

Пример 5. 50 г алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 1, в водородной форме и 1,5 г оксида цинка суспендируют в 100 мл воды, после чего суспензию перемешивают в течение двух часов при 80°C. Полученную смесь сушат при 50°C и давлении 50 мбар.

Полученный алюмосиликат, предварительно обработанный солью, имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	2,9
Оксид натрия	0,04
Оксид алюминия	1,7
Диоксид кремния	Остальное

Пример 6. Алюмосиликат, полученный как в примере 4, аналогично обрабатывают водным раствором уксуснокислого цинка. При прочих равных условиях применяют 4,3 г уксуснокислого цинка. Непосредственно после этого полученный силикат алюминия, предварительно обработанный цинковой солью, прокаливают при температуре 440°C, причем полученный продукт имеет следующий состав, мас. %:

Оксид цинка	3,1
Оксид натрия	0,02
Оксид алюминия	1,26
Диоксид кремния	Остальное

Пример 7. Формование 50 г предварительно обработанного порош-

кообразного алюмосиликата, полученного в соответствии с примерами 1-6, перемешивают с 15 мл 40%-ного силиказоля и 15 мл воды до получения пастообразной массы, после чего производят формование на тарелках для гранулирования. После сушки (4 ч при 120°C) гранулированный продукт прокаливают при 440°C и затем просеивают.

Получают катализатор следующего состава, мас. %:

Цеолит типа пентасил, содержащий 0,74 мас. %

15	оксида цинка	85
	Диоксид кремния	15

Фракцию с размером частиц 0,5-1 мм применяют для превращения синтез-газа.

20 Превращение CO/H₂.

Пример 8. Смесь синтез-газа, которая содержит водород и монооксид углерода в молярном соотношении 2:1, при 400°C, давлении 80 бар и объемной скорости 500 ч⁻¹ пропускают через слой катализатора.

Полученные при этом результаты представлены ниже.

30 Превращение синтез-газа происходит на алюмосиликате, полученном в соответствии с примером 2 и отформованном в соответствии с примером 7.

Температура, °C 400

Давление, бар 80

35 Объемная скорость, объем/объем ч 500

Превращение монооксида углерода в углеводороды, % 18

40 H₂/CO 2

Общая конверсия синтез-газа, % 25

Распределение углеводородов, мас. %:

45 метан 22

этан 70

пропан 5

C₄ 3

50 Пример 9. Превращение синтез-газа производят в реакторе с неподвижным слоем катализатора диаметром 10 мм и с реакционным объемом 60 мл. В реактор помещают 40 мл катализатора, полученного в соответствии с примером 2. Катализатор активируют посредством того, что через него при 450°C и давлении 2 бар

в течение 4 ч пропускают азот в количестве 10 л/ч.

Затем через реактор пропускают синтез-газ, причем состав, объемная скорость, реакционная температура и давление, при котором проводят реакцию, представлены в табл. 1.

В табл. 1 также указаны общая конверсия синтез-газа, превращение монооксида углерода в углеводороды и распределение углеводородов.

Выходящую из реактора газообразную смесь доводят до атмосферного давления и пропускают при -20°C через низкотемпературную ловушку. В низкотемпературной ловушке происходит отделение продуктов, которые не способны в ней конденсироваться. Смесь газов, покидающую низкотемпературную ловушку, с целью проведения анализа пропускают через трубку для отбора проб газа.

Пример 10. Способ осуществляют по аналогии с описанным в примере 9, причем примененные при осуществлении способа параметры и результаты представлены в табл. 2.

Пример 11. Способ осуществляют по аналогии с описанным в примере 9, причем примененные при осуществлении способа параметры и полученные результаты представлены в табл. 3.

Пример 12. Способ осуществляют по аналогии с описанным в примере 9, причем примененные при осуществлении способа параметры и полученные результаты представлены в табл. 4.

Пример 13. Превращение осуществляют как в примере 8. Полученные результаты представлены ниже.

Превращение синтез-газа проводят на катализаторе из алюмосиликата, полученного в соответствии с примером 6 и отформованного в соответствии с примером 7, следующего состава, мас. %: цеолит типа пентасил, содержащий 3,1 мас. % оксида цинка 82, диоксид кремния 18.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	400
Давление, бар	80
Объемная скорость, объем/объем·ч	500
H_2/CO	2,2

Превращение монооксида углерода в углеводороды 17,4
Общая конверсия синтез-газа 18,0
Распределение углеводородов, мас. %:

метан	29,0
этан	62,0
пропан	5,0
C_4^+	4,0

Пример 14. 50 г обычного У-цеолита обрабатывают по аналогии примером 2 и формуют в соответствии с примером 7. Получают катализатор следующего состава, мас. %: цеолит типа У, содержащий 10,7 мас. % оксида цинка 87, диоксид кремния 13.

Результаты использования катализатора в конверсии синтез-газа даны ниже.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	500
Давление, бар	80
Объемная скорость, объем/объем·ч	500
H_2/CO	2,2
Превращение монооксида углерода в углеводороды	21,0
Общая конверсия синтез-газа	24,7
Распределение углеводородов, мас. %:	
метан	51
этан	41
пропан	6
C_4^+	2

Пример 15. 50 г обычного цеолита типа морденит в водородной форме пропитывают, в соответствии с примерами 6, 9 г уксуснокислого цинка и полученный продукт формуют в соответствии с примером 7 и применяют для превращения синтез-газа.

Полученные результаты представлены в табл. 5.

Превращение синтез-газа проводят на катализаторе состава, мас. %: цеолит типа морденит, содержащий 7 мас. % оксида цинка 85, диоксид кремния 15. Давление 100 бар, $\text{H}_2/\text{CO} = 1,72$.

Т а б л и ц а 1

Параметры	Результаты			
Синтез-газ H_2/CO	1,65	1,65	1,65	1,65
Объемная скорость, объем/объем.ч	500	500	500	500
Температура реакции, °C	350	350	350	350
Давление при реакции, бар	80	200	300	400
Общая конверсия синтеза газа, %	4	6	10	12
Превращение монооксида углерода в углеводороды, %	4	7	9	11
Распределение углеводородов, мас. %:				
метан	18,5	24,0	24,0	25,1
этан	50,0	42,1	37,0	30,6
пропан	4,5	8,0	9,9	10,2
бутан или более высоко- молекулярные углеводороды	27,0	25,9	29,0	34,0

Т а б л и ц а 2

Параметры	Результаты				
1	2				
Синтез-газ, H_2/CO	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
Объемная скорость, объем/объем.ч	500	500	500	500	500
Температура реакции, °C	350	375	400	425	450
Давление при реакции, бар	100	100	100	100	100
Общая конверсия синтез-газа, %	6,6	8,8	14,5	19,9	22,5
Превращение монооксида углерода в углеводороды, %	5,8	6,5	12,5	18,2	20,3
Распределение углеводородов, мас. %:					
метан	27,3	29,8	29,6	30,0	50,2
этан	49,5	56,2	60,6	60,7	39,8

Продолжение табл. 2

1	2				
пропан	12,1	6,8	6,8	6,8	5,9
бутан и более высоко- молекулярные углеводо- роды	11,1	7,2	3,1	2,5	4,2

Т а б л и ц а 3

Параметры	Результаты		
Синтез-газ, H_2/CO	1,18	1,65	3,0
Объемная ско- рость, объем/объем.ч	500	500	500
Температура реакции, °C	400	400	400
Давление при реакции, бар	100	100	100
Общая конверсия синтез-газа, %	24,9	14,5	17,9
Превращение моно- оксида в углево- дороды, %	20,1	12,5	16,0
Распределение уг- леводородов, мас. %:			
метан	37,5	29,6	48,0
этан	45,0	60,6	36,5
пропан	10,2	6,8	8,6
бутан или более высокомолекуляр- ные углеводороды	7,3	3,1	6,9

Т а б л и ц а 4

Параметры	Результаты	
Синтез-газ, $H_2:CO$	1,65	1,65
Объемная скорость, объем/объем.ч	125	125

Продолжение табл. 4

Параметры	Результаты	
Температура реакции, °C	400	425
Давление при реакции, бар	100	100
Общая конверсия синтеза газа, %	29,6	40,1
Превращение монооксида в углеводороды, %	23,3	31,5
Распределение углеводородов, мас. %:		
метан	21,0	35,0
этан	69,9	55,0
пропан	5,0	6,1
бутан или более высокомолекулярные углеводороды	4,1	3,9

Т а б л и ц а 5

Параметры	Результаты			
Температура, °C	350	375	400	425
Объемная скорость, ч ⁻¹	650	650	650	650
Катализатор, %	~2	4,5	7,5	10,3
Превращение УВ				
CO, %	~3	7,5	11,2	14,2
Конверсия, CO + H ₂ , %	~3	8,0	13,4	18,5
H ₂ /CO	1,8	1,85	1,0	1,05
CO ₂ , об. %	1,0	1,8	3,5	4,7
Распределение углеводородов, мас. %:				
C ₁	36,0	37,5	34,6	36,6
C ₂	39,1	45,7	53,5	56,2

Продолжение табл.5

Параметры	Результаты			
C_3	17,8	12,1	8,6	5,9
C_4	7,0	3,6	2,4	0,9
C_5^+	0,2	1,1	0,9	0,3

Редактор Г.Волкова Составитель Т.Белослюдова
Техред З.Палий Корректор И.Эрдейи

Заказ 1006/62 Тираж 527 Подписное

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

Филиал ИПИ "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная,4