



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1819158 A3

(51)5 В 01 J 23/78, C 07 C 1/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

1

2

(21) 4831652/04

(22) 13.11.90

(31) 89/8668

(32) 14.11.89

(33) ZA

(46) 30.05.93. Бюл. № 20

(71) Сасоль Индастриз (ПТИ), Лимитед (ZA)

(72) Роберт де Хан, Марк Эберхард Драй, Антони Джон Оливье и Дэвид Якобус Дувенхаге (ZA)

(56) C.D.Fronning und an. - "Chemierohstoffe aus Kohle, George Thieme, Stuttgart, 1977, p. 234.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА-ТРОПША

(57) Сущность изобретения: продукт - катализатор (КТ) состава: на 100 ч. металлическо-

го железа - меди 0,5-10, диоксида кремния 15-30; оксида калия 2-8; активированный паром или минеральной кислотой уголь 2-20 ч. При этом 50-100% частиц угля имеют величину 0,1-100 мк или 850-1200 мк. КТ получают растворением железа и меди в азотной кислоте, нагреванием полученного раствора до кипения, добавлением раствора к кипящему раствору щелочи или кальцинированной соды, доведением образовавшейся суспензий до pH=7-8, отделением калийсодержащего раствора жидкого стекла с последующей обработкой азотной кислотой, отделением осадка катализаторной массы, сушкой, формированием, дополнительной сушкой и измельчением. Характеристика КТ: повышенная селективность, приводящая к повышению степени белизны углеводородов, и повышенная прочность. 2 з.п.ф-лы, 4 табл.

Изобретение относится к способу каталитического получения углеводородов из синтез-газа.

Целью изобретения является повышение степени белизны получаемых по методу Фишера-Тропша углеводородов.

Поставленная цель достигается предлагаемым катализатором, содержащим железо, медь, кремний и калий, за счет того, что он дополнительно содержит активированный паром или минеральной кислотой уголь при следующем содержании компонентов, ч. на 100 ч металлического железа:

Медь (рассчитана как металл)	0,5-10
Кремний (рассчитан как двуокись)	15-30
Калий (рассчитан как окись)	2-8

Активированный паром
или минеральной кислотой
уголь

2-20

В случае катализаторов, имеющих высокую концентрацию угля, и катализаторов, в которых уголь не тщательно смешивался с остальными компонентами, в частности где частицы активного угля еще прилипают к поверхности частиц, выявилось, что из-за недостаточно прочной связи с частицами остальных компонентов катализатора активированный паром или минеральной кислотой уголь (далее: активный уголь) может вымываться на стадии выделения углеводородов, подключенной к реактору, в котором осуществляется синтез. Таким образом,

(19) SU (11) 1819158 A3

вследствие вымывания поглощающих свет частиц угля на стадии выделения углеводородов, результаты определения значения белизны по Сейболту, которому подвергают целевой продукт, являются ненадежными. Поэтому для исключения потерь активного угля и таким образом, обеспечения надежности определения значений белизны по Сейболту, целесообразно использование активного угля с содержанием 50-100% частиц, имеющих величину 0,1-100 мк. При применении частиц угля с указанной характеристикой получают катализатор, который в условиях нагрузки проявляет максимальную прочность связи между частицами его компонентов.

Оказывалось также, что определенная физическая прочность катализатора, а именно предел прочности на одностороннее сжатие, измеряемый прибором по Инстрому, можно улучшать по сравнению с известным путем использования активного угля с содержанием 50-100% частиц, имеющих величину 850-1200 мк.

В данном описании все данные по величине частиц определялись с помощью ситов, соответствующих американскому стандартному методу испытания.

Предлагаемый катализатор получают тем же образом, что и известный катализатор. Согласно известному методу железо и медь отдельно растворяют при повышенной температуре в азотной кислоте, с последующим доведением в растворах содержания железа и меди до желаемого конечного значения. Затем полученные растворы объединяют и кипятят. Кипящий раствор добавляют к кипящему раствору натрового щелока или кальцинированной соды, предпочтительно кальцинированной соды. Полученную суспензию в течение 2-4 мин при интенсивном перемешивании доводят до значения pH 7-8 с тем, чтобы удалять выделяющуюся из раствора двуокись углерода. Суспензию затем фильтруют, твердые вещества промывают конденсатом до полного отсутствия щелочи. Твердые вещества суспендируют в паровом конденсате. К полученной суспензии добавляют раствор калийсодержащего жидкого стекла в количестве, обеспечивающем получение продукта, содержащего 15-30 мас.ч. двуокиси кремния на 100 ч. железа. В силу того, что технический раствор калийсодержащего жидкого стекла обычно содержит двуокись кремния и окись калия в весовом соотношении 2,5:1, полученный продукт имеет слишком высокое содержание окиси калия, и необходимо удалять избыточную окись калия. Для этого к суспензии добавляют соот-

ветствующее количество азотной кислоты, затем фильтруют. Полученный остаток предварительно сушат, затем его экструдировать и дополнительно сушат до содержания воды примерно 3 мас.%. Твердую массу измельчают и классифицируют, и используют частицы величиной 2-5 мм.

Восстановление катализатора осуществляют периодически циркулирующим газобразным водородом, при температуре примерно 230°C и атмосферном давлении в течение 1 ч. Примерно 25-30% всего имеющегося железа восстанавливается до металлического железа, и примерно 45-50% восстанавливается до железа (II), причем остальное железо сохраняется в виде железа (III). Восстановленный катализатор сохраняется в атмосфере инертного газа, и для перевозки покрывается воском для его защиты от окисления.

Активный уголь можно добавлять к катализатору на любой стадии до экструдирования, причем предпочтительно его добавляют к суспензии перед фильтрацией и предварительной сушкой.

Активацию угля паром или минеральной кислотой осуществляют известными методами. Активацию паром обычно осуществляют при 800-1000°C, а обработку минеральной кислотой — при более низкой температуре, напр. 400-600°C.

Изобретение и его положительный эффект поясняются следующими примерами.

Пример 1. А) Приготовление катализатора. В емкость из нержавеющей стали подают 50 кг листового металлического железа, к которому добавляют 500 л 70%-ной азотной кислоты, и смесь нагревают до температуры примерно 90°C. В другую емкость из нержавеющей стали подают 2,5 кг проволочной элементарной меди, к которой добавляют 15 л 70%-ной азотной кислоты, и смесь нагревают до температуры примерно 90°C. После завершения реакции в обеих емкостях растворы фильтруют и доводят до концентраций 100 г/л Fe и 40 г/л Cu, соответственно. К железосодержащему раствору добавляют 1 л 70%-ной азотной кислоты, а к медьсодержащему раствору — 50 мл 70%-ной азотной кислоты. Растворы используют для получения раствора, содержащего 40 г/л Fe и 2 г/л Cu. Этот раствор нагревают до кипения, после чего его медленно добавляют к 1320 л кипящего 10%-ного раствора карбоната натрия при интенсивном размешивании. Затем pH получаемой суспензии доводят до 7,6 путем добавления раствора карбоната натрия. Суспензию фильтруют, и твердое вещество промывают горячей водой (60°C) до отсутствия в промывочной

жидкости натриевых ионов. Твердое вещество смешивают с конденсатом паров, и к получаемой суспензии последовательно добавляют 59,5 кг 21%-ного калиевого жидкого стекла (последнее значение пересчитано на содержание SiO_2) и 12,2 кг 70%-ной азотной кислоты. К суспензии добавляют имеющей величину частиц 20-1500 мк порошкообразный уголь, активированный паром (типа 2S фирмы Сека, Франция), в количестве 5 г активного угля на 100 г железа, и смесь размешивают в течение 6 мин. Получаемую суспензию фильтруют и промывают водой. Фильтровальный осадок сушат и экструдируют. Экструдат сушат при 120°C , измельчают и классифицируют. Далее используют частицы величиной 2-5 мм. Они содержат 25 ч. двуокиси кремния, 5 ч. окиси калия, 5 ч. меди и 5 ч. активированного паром угля (на 100 ч. железа).

Б) Получение углеводородного воска. После восстановления в потоке водорода при 230°C в течение 1 ч 20 л полученного на стадии А) катализатора подают в трубчатый реактор для осуществления в атмосфере азота синтеза по Фишеру-Тропшу при температуре $220-320^\circ\text{C}$ и давлении 20-30 бар с использованием синтез-газа, в котором отношение водорода и окиси углерода составляет примерно 2. Получаемый углеводородный воск, т.е. насыщенные углеводороды с т.к. $>370^\circ\text{C}$ собирают и исследуют на их качество путем определения значения белизны по Сейболту. В табл. 1 приведены значения по Сейболту продукта, определяемые через равные промежутки. Выход углеводородного воска колеблется между 40 и 55% (в пересчете на углеводороды C_2 и C_2^+). В качестве сравнения используют катализатор по прототипу, т.е. катализатор того же состава, что и предлагаемый, за исключением содержания активированного паром угля. Известный катализатор готовят тем же образом, что и предлагаемый. В табл. 1 предлагаемый катализатор обозначен как катализатор А, а известный — как катализатор Б.

Приведенные в табл. 1 результаты четко показывают, что с помощью катализатора А получают углеводородный воск, не требующий дополнительного гидрирования.

Пример 2. Повторяют пример 1 с той разницей, что для получения углеводородного воска используют другой катализатор (в дальнейшем названный катализатором В), содержащий 20 г активированного паром угля на 100 г железа. В табл. 2 приведены значения по Сейболту продукта, определяемые через равные промежутки.

Сравнение приведенных в табл. 2 результатов с приведенными в табл. 1 результатами четко показывают положительный эффект изобретения.

Пример 3. По американскому стандартному методу испытания D4179-82 с помощью прибора по Инстрому определяют предел прочности на одностороннее сжатие катализатора, содержащего на 100 ч. железа 10 ч. активированного паром угля величиной частиц 850-1200 мк, 25 ч. двуокиси кремния, 5 ч. окиси калия и 5 ч. меди, и известного катализатора Б. В данном опыте предлагаемый катализатор имеет предел прочности на одностороннее сжатие 0,63 кг, а известный катализатор — 0,6 кг. При использовании предлагаемого катализатора в условиях примера 1 значение по Сейболту продукта составляет 21.

Пример 4. Повторяют пример 1 с той разницей, что для осуществления синтеза используют сведенные в табл. 3 катализаторы. Результаты опыта также сведены в табл. 3 (значение по Сейболту определено на шестой день).

Сравнение приведенных в табл. 3 результатов с приведенными в табл. 1 результатами сравнительного опыта показывают положительный эффект изобретения.

Пример 5. Повторяют пример 3 с той разницей, что определяют предел прочности на одностороннее сжатие катализатора, в котором лишь 50% частиц активированного паром угля имеют величину 850-1200 мк. В данном опыте предел прочности составляет 0,62 кг. При использовании данного катализатора в условиях примера 1 значение по Сейболту продукта составляет 20.

Пример 6. Повторяют пример 1 с той разницей, что при приготовлении катализатора используют уголь, активированный 0,5 м раствором фосфорной кислоты. На шестой день синтеза значение по Сейболту составляет 19.

Пример 7. Повторяют пример 1 с той разницей, что готовят катализатор, в котором 50% частиц активированного паром угля имеют величину 0,1-100 мк. При этом на шестой день синтеза значение по Сейболту составляет 20. Потерь активированного угля не наблюдается.

Пример 8. Повторяют пример 1 с той разницей, что готовят катализатор, в котором все частицы активированного паром угля имеют величину 0,1-100 мк. При этом на шестой день синтеза значение по Сейболту составляет 21. Потерь активированного угля не наблюдается.

Пример 9. Повторяют пример 1 с той разницей, что синтез проводят в реакторе.

содержащем слой известного катализатора и расположенный под ним слой активированного паром угля в количестве 5 ч. на 100 ч. металлического железа. При этом получают результаты, сведенные в табл. 4.

Сравнение результатов сравнительного примера 9 с результатами примеров по изобретению свидетельствует о том, что цель достигается только при применении катализатора, содержащего активированный паром или минеральной кислотой уголь.

Формула изобретения

1. Катализатор для получения углеводородов по методу Фишера-Тропша, содержащий железо, медь, кремний и калий, отличающийся тем, что он дополнительно содержит активированный паром или минеральной кислотой уголь.

ральной кислотой уголь при следующем содержании компонентов, ч. на 100 ч. металлического железа:

медь 0,5-10;
кремний 15-30;
калий 2-8;

активированный паром или минеральной кислотой уголь 2-20.

2. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что 50-100% частиц активированного паром или минеральной кислотой угля имеют величину 0,1-100 мкм.

3. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что 50-100% частиц активированного паром или минеральной кислотой угля имеют величину 850-1200 мкм.

Таблица 1

День	Значение Сейболта продукта при использовании катализатора	
	А (предлагаемого)	Б (согласно прототипу)
3	21	17
6	20	11
9	20	14
12	20	16
15	22	12
18	20	11
21	20	9

Таблица 2

День	Значение Сейболта продукта при использовании катализатора В (предлагаемого)
3	21
6	21
9	20
12	22
15	21
18	21
21	23

Таблица 3

Катализатор	Состав катализатора (части на 100 частей металлического железа)				Значение по Сейболту	Выход, %
	Сu	SiO ₂	K ₂ O	С		
Г	0,5	20,4	4,85	5	19	20
Д	10	19,7	4,96	5	20	52
Е	5,12	15	5,02	5	21	45
Ж	5,06	30	4,97	5	21	53
З	5,03	19,9	2	5	20	33
И	4,93	20,1	8	5	21	53
К	4,98	20,3	4,99	2	19	53

Таблица 4

День	Значение Сейболта продукта при использовании отдельных слоёв известного катализатора активированного паром угля
3	18
6	15
9	15
12	18
15	15
18	13
21	15

Редактор А.Горячева

Составитель В.Назина
Техред М.Моргентал

Корректор Н.Гулько

Заказ 1945

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