

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035778**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.10

(21) Номер заявки
201890401

(22) Дата подачи заявки
2016.07.12

(51) Int. Cl. **B01J 37/08** (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(54) НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ

(31) **1513471.1**(32) **2015.07.30**(33) **GB**(43) **2018.07.31**(86) **PCT/GB2016/052098**(87) **WO 2017/017406 2017.02.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Антонини Алехандро Мартин, Мерсер
Ричард Джон, Руис Адан Хосе Ангел
(GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2015057378
US-A1-2009098032
US-A1-2013023593**

(57) В изобретении описывается способ приготовления носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, включающий: (i) нанесение раствора алкилсиликата на пористый материал носителя в таком количестве, чтобы получить содержание диоксида кремния в носителе катализатора, модифицированном диоксидом кремния, выраженное в расчете на Si, в пределах от 0,25 до 15 мас.%, (ii) сушку полученного в результате носителя, модифицированного силикатом, и выделение первого спиртового раствора, (iii) необязательную обработку водой высушенного носителя, модифицированного силикатом, сушку полученного в результате обработанного водой носителя и выделение второго спиртового раствора, (iv) кальцинирование высушенного материала с формированием носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, где первый спиртовой раствор содержит ≤ 10 об.% воды и по меньшей мере часть первого спиртового раствора смешивают с алкилсиликатом с образованием раствора алкилсиликата.

B1**035778****035778****B1**

Настоящее изобретение относится к способу приготовления носителей катализаторов, модифицированных диоксидом кремния, и, в частности, к носителям катализаторов, пригодным для приготовления катализаторов Фишера-Тропша.

Оксидные материалы, такие как оксиды алюминия, диоксиды титана и диоксиды циркония, используются в качестве носителей катализаторов в широком диапазоне промышленных процессов, включая синтез углеводородов в процессе Фишера-Тропша. Носитель катализатора обеспечивает поверхность, на которой диспергируется каталитически активный материал. Носитель катализатора может также придавать катализатору другие свойства, такие как физическая и химическая стабильность.

Для регулирования таких свойств, как растворимость, известно модифицирование поверхности материалов носителей диоксидом кремния. Оно может осуществляться посредством нанесения соединения кремния на поверхность материала носителя с последующей сушкой и кальцинированием для разложения соединения кремния и удерживания диоксида кремния, осажденного в качестве покрытия на носителе катализатора.

WO 99/42214 описывает способ обработки носителя катализатора, включающий введение на и/или в необработанный носитель катализатора, который является частично растворимым в водном растворе кислоты и/или в нейтральном водном растворе, Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni и/или La в качестве модифицирующего компонента. В примерах материалы из оксида алюминия и диоксида титана, модифицированные диоксидом кремния, получают посредством добавления оксида алюминия или диоксида титана в этанольные растворы тетраэтилортосиликата (TEOS), выдерживания полученной в результате смеси при 50-75°C в течение 1 ч перед сушкой в вакууме при 95°C и кальцинирования при 500°C для разложения соединения кремния. Этот способ имеет ту проблему, что непрореагировавший TEOS улетучивается во время кальцинирования, приводя к плохому использованию материалов и к засорению оборудования.

WO2011/089411 описывает способ приготовления носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, включающий: (i) нанесение алкилсиликата на поверхность пористого материала носителя в таком количестве, чтобы получить содержание диоксида кремния в носителе катализатора, модифицированного диоксидом кремния, выраженное в расчете на Si, в пределах от 0,25 до 15 мас.%, (ii) необязательную сушку полученного в результате носителя, модифицированного силикатом, (iii) обработку носителя водой, (iv) сушку полученного в результате обработанного водой носителя и (v) кальцинирование высушенного материала с формированием носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния.

В этом способе алкилсиликат наносится в виде раствора в спирте, предпочтительно в спирте, соответствующем алкилу алкилсиликата. Этот способ преодолевает проблему с засорением. Тем не менее, может быть желательным рециклирование спирта в способ.

WO2013/088290 описывает способ приготовления модифицированного носителя катализатора, который включает приведение в контакт материала носителя катализатора с предшественником модифицирующего компонента в импрегнирующей жидкой среде. Импрегнирующая жидкая среда содержит смесь воды и органического жидкого растворителя для предшественника модифицирующего компонента. Смесь содержит меньше чем 17 об.% воды по отношению к общему объему импрегнирующей жидкой среды. Предшественник модифицирующего компонента содержит соединение модифицирующего компонента, выбранного из группы, состоящей из Si, Zr, Co, Ti, Cu, Zn, Mn, Ba, Ni, Al, Fe, V, Hf, Th, Ce, Ta, W, La и смесей двух или более из них. Таким образом получают материал носителя катализатора, содержащий модифицирующий компонент. Материал носителя катализатора, содержащий модифицирующий компонент, необязательно кальцинируют при температуре выше 100°C для получения модифицированного носителя катализатора. В примерах импрегнирующую жидкую среду, содержащую TEOS, этанол и 2,5-17 об.% воды, смешивают с носителем оксида алюминия при 60°C. Импрегнирующую жидкую среду медленно удаляют при постепенном уменьшении давления от атмосферного давления до 80 мбар (абс.) и при поддержании его при 80 мбар (абс.) до высыхания, при этом температуру поддерживают при 60°C. TEOS и другие алкилсиликаты не являются стабильными в водных растворах, и реакция алкилсиликата с водой может приводить к увеличению вязкости и, потенциально, к гелеобразованию.

Авторы разработали улучшенный способ обработки, при котором преодолеваются проблемы способов, известных из уровня техники.

Соответственно настоящее изобретение обеспечивает способ приготовления носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, включающий:

(i) нанесение раствора алкилсиликата на пористый материал носителя в таком количестве, чтобы получить содержание диоксида кремния в носителе катализатора, модифицированном диоксидом кремния, выраженное в расчете на Si, в пределах от 0,25 до 15 мас.%,

(ii) сушку полученного в результате носителя, модифицированного силикатом, и выделение первого спиртового раствора,

(iii) необязательную обработку водой высушенного носителя, модифицированного силикатом, сушку полученного в результате обработанного водой носителя и выделение второго спиртового раствора, и

(iv) кальцинирование высушенного материала с формированием носителя катализатора, модифици-

рованного диоксидом кремния,

где первый спиртовой раствор содержит ≤ 10 об.% воды и по меньшей мере часть первого спиртового раствора смешивается с алкилсиликатом с образованием раствора алкилсиликата.

Любой носитель катализатора, химически активный по отношению к алкилсиликатам, может обрабатываться с помощью способа по настоящему изобретению. Носители катализаторов, как правило, представляют собой оксиды и гидроксиды или гидратированные оксиды металлов. Пористый носитель предпочтительно содержит оксид алюминия, диоксид титана или диоксид циркония. Также может присутствовать диоксид кремния. Более предпочтительно пористый носитель содержит переходный оксид алюминия или гидратированный оксид алюминия, такой как бомит или оксид тригидрат алюминия. Переходный оксид алюминия может принадлежать к группе гамма-оксидов алюминия, например представлять собой эта-оксид алюминия или хи-оксид алюминия. Эти материалы могут формироваться посредством кальцинирования гидроксидов алюминия при 400-750°C и, как правило, они имеют удельную площадь поверхности согласно БЭТ в пределах от 150 до 400 м²/г. Альтернативно, переходный оксид алюминия может принадлежать к группе дельта-оксидов алюминия, которая включает высокотемпературные формы, такие как дельта- и тэта-оксиды алюминия, которые могут формироваться посредством нагрева гамма-группы оксидов алюминия до температуры примерно выше 800°C. Оксиды алюминия дельта-группы, как правило, имеют удельную площадь поверхности согласно БЭТ в пределах от 50 до 150 м²/г. Переходный оксид алюминия предпочтительно содержит гамма-оксид алюминия и/или дельта-оксид алюминия с удельной площадью поверхности согласно БЭТ в пределах 120-250 м²/г.

Материал носителя должен иметь соответствующую чистоту для использования в качестве носителя катализатора. В частности, в катализаторах Фишера-Тропша уровень щелочного металла, в частности натрия, в носителе желателен составляет <100 , более предпочтительно <50 м.д. мас./мас.

Пористый носитель может находиться в любой форме, используемой в качестве носителя катализатора. Например, пористый носитель может представлять собой порошок, высушенный распылением, или находиться в форме крупинки, экструдата или гранул, или сот или других монолитных структур. Соответствующий порошкообразный носитель катализатора, как правило, имеет медианный по объему диаметр, $D[v,0,5]$, в пределах от 1 до 200 мкм. В определенных применениях, например, для катализаторов, предназначенных для использования в реакциях в суспензии, преимущественно используются частицы, которые имеют медианный по объему диаметр, $D[v,0,5]$, в пределах от 25 до 150 мкм. Для других применений, например, в качестве катализатора для реакций, осуществляемых в псевдоожиженном слое, может быть желательным использование частиц с большими размерами, предпочтительно с медианным по объему диаметром, $D[v,0,5]$, в пределах от 25 до 1000 мкм или больше. Термин медианный по объему диаметр, $D[v,0,5]$, иногда обозначаемый как D_{50} или $D_{0,5}$, определяется Dr. Alan Rawle в тексте "Basic Principles of Particle Size Analysis", доступном от Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK (см. www.malvern.co.uk), и вычисляется из анализа размеров частиц, который может быть удобно осуществлять с помощью лазерной дифракции, например, с использованием "Malvern Mastersizer". Формованные единицы, включая формы, полученные на 3D-принтере, крупинки, экструдаты или гранулы, которые можно использовать в системах с неподвижным слоем, как правило, имеют размер частиц, обычно выраженный как ширина или диаметр, в пределах от 1 до 50 мм, предпочтительно от 1 до 25 мм, и аспектное отношение (то есть длина/ширина или диаметр) <10 . Предпочтительные формованные единицы представляют собой крупинки или экструдаты с шириной или диаметром в пределах от 1 до 10 мм и с аспектным отношением от 0,5 до 5.

Удельный объем пор носителя предпочтительно является относительно высоким для достижения высоких нагрузок металлов. Удельный объем пор предпочтительно выше 0,25 см³/г, более предпочтительно находится в пределах от 0,30 до 0,75 см³/г, и он может определяться с помощью физической адсорбции азота с использованием известных методик. Является предпочтительным, чтобы носитель имел относительно большой средний диаметр пор, поскольку использование таких носителей может давать в результате катализаторы Фишера-Тропша с особенно хорошей селективностью по отношению к высшим углеводородам. Предпочтительные носители имеют средний диаметр пор (APD) по меньшей мере 10 нм, в частности он находится в пределах от 12 до 20 нм. [Под термином средний диаметр пор авторы подразумевают умноженный на 4 удельный объем пор, как измерено на ветви адсорбции изотермы физической адсорбции азота при относительном давлении 0,99, деленный на удельную площадь поверхности согласно БЭТ.]

Чтобы алкилсиликат мог лучше взаимодействовать с поверхностями пористого носителя, поверхности пористого носителя могут предварительно активироваться перед нанесением алкилсиликата посредством обработки пористого носителя кислотным промывочным раствором и сушки носителя, промытого кислотой. Кислота может представлять собой неорганическую кислоту, такую как азотная кислота, или органическую кислоту, такую как лимонная или малоновая кислота. Водные промывочные растворы являются предпочтительными. Водный раствор азотной кислоты является предпочтительным, поскольку он дополнительно удаляет щелочные примеси, которые могут присутствовать в носителе. После кислотной промывки нет необходимости в водной промывке носителя, который может просто отфильт-

ровываться, при необходимости, и сушиться при 30-150°C.

Алкилсиликат может представлять собой любой пригодный для использования алкилсиликат, то есть такой, который обычно является жидким при комнатной температуре и имеет одну или несколько алкилсиликатных (Si-O-R) групп. Таким образом можно использовать силаны, имеющие одну, две или три группы Si-OR, хотя это является менее предпочтительным, поскольку они могут быть менее химически активными по отношению к материалу носителя. Предпочтительно алкилсиликат представляет собой тетраалкилсиликат, более предпочтительно тетраалкилсиликат формулы $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R представляет собой C_1 - C_4 алкильную группу. Алкильные группы могут быть линейными или разветвленными и функционализированными или нефункционализированными. Особенно предпочтительный алкилсиликат представляет собой тетраэтилортосиликат (TEOS). При гидролизе, то есть при реакции с водой или поверхностной гидроксильной группой на носителе, алкилсиликат высвобождает соответствующий спирт с образованием спирта в первом и втором спиртовых растворах. Таким образом, когда используется TEOS, спирт в этих растворах представляет собой этанол.

Хотя может применяться диоксид кремния в количествах до 32 мас.% (примерно 15 мас.% Si), содержание диоксида кремния носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, выраженное как Si, предпочтительно находится в пределах от 1 до 10, более предпочтительно в пределах от 2 до 6 мас.% Si. Таким образом, свойства, придаваемые покрытиям из диоксида кремния, могут достигаться без избыточного блокирования диоксидом кремния пор в носителе катализатора.

Раствор алкилсиликата содержит первый спиртовой раствор в качестве растворителя для алкилсиликата. Хотя свежий спирт может добавляться к раствору алкилсиликата вместе с алкилсиликатом и первым спиртовым раствором, раствор алкилсиликата предпочтительно состоит из алкилсиликата и первого спиртового раствора. При запуске способа свежий спирт, например этанол, можно использовать вместо первого спиртового раствора. По желанию, свежий спирт может объединяться с водой для получения водного спиртового раствора с заданным содержанием воды. Последующая работа способа будет использовать первый спиртовой раствор.

Алкилсиликат наносится на материал носителя в виде раствора, содержащего спирт и воду. Следовательно, концентрация алкилсиликата влияет на молярное отношение вода:алкилсиликат в растворе алкилсиликата и на вязкость раствора. Чем ниже концентрация алкилсиликата, тем больший гидролиз алкилсиликата может иметь место перед нанесением раствора на носитель. Чем выше концентрация алкилсиликата, тем выше начальная вязкость. Концентрация алкилсиликата в растворе алкилсиликата, содержащем алкилсиликат, спирт и воду, предпочтительно находится в пределах от 50 до 75 мас.%, предпочтительно от 60 до 70 мас.%.

Вода присутствует в первом спиртовом растворе. В настоящем способе, поскольку первый спиртовой раствор используется для приготовления раствора алкилсиликата, который является химически активным по отношению к воде, желательно регулировать содержание воды. Содержание воды первого спиртового раствора регулируется на уровне ≤ 10 об.%, предпочтительно < 5 об.%, более предпочтительно $< 2,5$ об.% ($< 3,2$ мас.%), наиболее предпочтительно $\leq 2,3$ об.%. При желании, содержание воды первого спиртового раствора может составлять $\leq 2,00$ или даже $\leq 1,50$ об.%. Содержание воды может регулироваться в пределах от 0,05 до 10 об.% или от 0,05 до 5 об.% и может в более удобном варианте регулироваться в пределах от 0,05 до 2,45 об.%, предпочтительно от 1,00 до 2,45 об.%, более предпочтительно от 1,00 до 2,30 об.%. Вода в первом спиртовом растворе может возникать из извлекаемой воды, содержащейся в пористом материале носителя, и/или из другого источника.

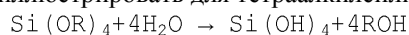
В одном из вариантов осуществления содержание воды в первом спиртовом растворе может обеспечиваться посредством регулирования содержания воды в пористом материале носителя. Это может достигаться, например, посредством использования пористого материала носителя с содержанием влаги $\leq 6,0$, предпочтительно $\leq 3,0$, более предпочтительно $\leq 2,5$, наиболее предпочтительно $\leq 1,5$, в особенности $\leq 1,0$ мас.% или с доведением до этого содержания. Авторы обнаружили, что вода, как правило, присутствует в материалах носителей, особенно в материалах носителей из оксида алюминия. Например, переходные оксиды алюминия могут содержать от 3 до 6 мас.% воды. Хотя алкилсиликат взаимодействует с водой в материале носителя, не вся вода взаимодействует в условиях обработки. При сушке обработанного пористого материала носителя непрореагировавшая вода рециклируется в первый спиртовой раствор. Следовательно, для регулирования содержания воды в первом спиртовом растворе материал носителя может предварительно сушиться до содержания воды $\leq 6,0$, предпочтительно $\leq 3,0$, более предпочтительно $\leq 2,5$, наиболее предпочтительно $\leq 1,5$ и особенно $\leq 1,0$ мас.%. Однако для обеспечения соответствующей химической активности по отношению к алкилсилкату для материала носителя является желательным минимальное содержание воды. Минимальное содержание воды материала носителя предпочтительно составляет примерно 0,5, более предпочтительно примерно 0,75 мас.%. Технологии пригодные для предварительной сушки материала носителя известны и включают цилиндрические или конические загрузочные сушилки. Предварительная сушка может осуществляться соответствующим образом при 120-150°C, при атмосферном давлении или в вакууме. В дополнение к этому, или альтернативно, первый спиртовой раствор может обрабатываться для доведения содержания воды до желаемого уровня. Таким

образом, в другом варианте осуществления содержание воды первого спиртового раствора может регулироваться посредством воздействия на первый спиртовой раствор стадии дегидратации. Эта стадия дегидратации может включать одну или несколько стадий дистилляции, адсорбции и мембранного разделения. Способы дистилляции включают азеотропную дистилляцию, например, с циклогексаном и экстракционную дистилляцию, например, с этиленгликолем или тетраэтиленгликолем. Способы адсорбции могут включать адсорбцию при переменном давлении, например, с помощью молекулярных сит. Способы мембранного разделения могут включать испарение через полупроницаемую мембрану. Эти способы известны в промышленности для удаления воды из спиртов, в частности из этанола. В другом варианте осуществления для регулирования желаемого содержания воды могут осуществляться как сушка материала носителя, так и дегидратация первого спиртового раствора, как описано в настоящем документе. По желанию, в сочетании с технологиями, описанными выше, содержание воды первого спиртового раствора может также регулироваться посредством разбавления свежим спиртом.

В отличие от способа, указанного выше WO 99/44214, в предпочтительном варианте осуществления объем раствора алкилсиликата равен или меньше чем объем пор пористого материала носителя. При использовании этого так называемого способа "пропитки по влагоемкости" силикат, прежде всего, осаждается в порах материала носителя. Это также понижает количество жидкости, которое должно удаляться при сушке, и делает ненужной отдельную стадию фильтрации.

Алкилсиликат и пористый материал носителя могут объединяться с использованием известного смесительного устройства. Предпочтительно раствор и носитель объединяются в смесителе-сушилке. Это также дает преимущество уменьшения рабочей площади, занимаемой устройствами. Может быть удобным распыление раствора алкилсиликата над смесью с пористым носителем.

Реакция между алкилсиликатом и реакционными центрами пористого носителя имеет место при выделении спирта. Это можно проиллюстрировать для тетраалкилсиликата следующим образом:



В зависимости от условий реакции, преобразование алкилсиликата может быть неполным. Носитель, модифицированный силикатом, перед сушкой может, следовательно, содержать спирт, воду и непрореагировавший алкилсиликат.

Носитель, модифицированный силикатом, сушат предпочтительно при температуре в пределах от 30 до 150°C. На этой стадии сушка при атмосферном давлении является достаточной и вакуумная сушка не нужна, но ее можно использовать, при желании, как описано ниже. Времена сушки могут изменяться в зависимости от носителя, но, как правило, они могут находиться в пределах от 0,5 до 8 ч. Сушка может продолжаться до тех пор, пока остаточное содержание влажности высушенного материала не составит ≤ 5 , предпочтительно $\leq 1,5$, более предпочтительно $\leq 1,0$ мас.%. Может быть предусмотрено устройство для конденсации или извлечения иным образом паров спирта и воды, выделяющихся во время процесса сушки, например, для образования первого спиртового раствора. Можно использовать обычное конденсорное устройство. Поскольку реакция алкилсиликата с пористым материалом носителя, как правило, является неполной, в результате стадии сушки алкилсиликат может присутствовать в первом спиртовом растворе вместе со спиртом и водой. Количество алкилсиликата в первом спиртовом растворе предпочтительно составляет ≤ 10 , более предпочтительно $\leq 7,5$ мас.% от первого спиртового раствора. Желательно минимизировать количество алкилсиликата.

Когда в качестве алкилсиликата используют TEOS, первый спиртовой раствор будет, как правило, содержать этанол, воду и малое количество TEOS.

Высушенный носитель, модифицированный силикатом, может кальцинироваться или может подвергаться обработке водой. Обработка водой является предпочтительной, поскольку она вызывает дополнительную реакцию алкилсиликата, который, в ином случае, может улетучиваться во время кальцинирования. Обработка водой усиливает реакции гидролиза и конденсации алкилсиликата на носителе, вызывая его поперечную сшивку, тем самым увеличивая его молекулярную массу и уменьшая его летучесть. Полный гидролиз тетраалкилсиликата дает 4 моль спирта на атом Si, чтобы оставить водный материал диоксида кремния осажденным на носителе катализатора. Таким образом, обработка водой является очень желательной для уменьшения потерь алкилсиликата во время последующей стадии кальцинирования. В одном из вариантов осуществления обработка водой использует воду как таковую. Используемая вода может представлять собой водопроводную воду, дистиллированную или очищенную воду, деминерализованную воду или другой источник воды, пригодный для использования в способе. В этом варианте осуществления вода желательно содержит < 1000 м.д. масс растворенных солей или других примесей. Вода с высоким природным содержанием солей является менее предпочтительной из-за содержания щелочных и щелочноземельных металлов, которые являются нежелательными в катализаторах Фишера-Тропша. В одном из вариантов осуществления вода может содержать спирт. Содержание спирта в воде может, например, находиться в пределах от 4 до 23 об.% (5-30 мас.%). Его может быть удобным обеспечивать с помощью части первого спиртового раствора, или это может обеспечиваться из другого источника, такого как второй спиртовой раствор. Каким бы образом не создавался водосодержащий спирт; спирт предпочтительно соответствует алкилу алкилсиликата для упрощения дальнейшей обработки. Од-

нако обработка водой, не содержащей никакого спирта, как правило, является предпочтительной по сравнению с обработкой водой, содержащей спирт.

Обработка водой, если она используется, включает нанесение жидкой воды или содержащего воду спирта на носитель. Хотя носитель, модифицированный силикатом, может погружаться в жидкость или суспендироваться в ней, в предпочтительном варианте осуществления, жидкость наносится посредством распыления и используемый ее объем желателен равен или меньше чем объем пор высушенного носителя, модифицированного силикатом. Это уменьшает количество жидкости, которое должно удаляться на следующей далее стадии сушки, и устраняет необходимость отдельной стадии фильтрования. Обработанный водой носитель может сушиться для удаления воды и спирта, выделяющегося из алкилсиликата. Сушка может осуществляться при атмосферном давлении или, необязательно, по меньшей мере часть стадии сушки может осуществляться в вакууме. Предпочтительно, если используется вакуумная сушка, обработанный водой носитель сушится в течение некоторого периода времени при давлении окружающей среды перед сушкой в вакууме. Таким образом, обработанный водой носитель может сушиться в течение первого периода при давлении окружающей среды, а затем в течение второго периода времени в вакууме. Вакуум может находиться в пределах абсолютного давления от 400 до 700 мм рт. ст. Обработанный водой носитель может сушиться при температуре в пределах от 30 до 150°C. Времена сушки могут изменяться в зависимости от носителя и от того, используется ли вакуумная сушка, но стадии сушки могут занимать в пределах от 0,5 до 8 ч. Может быть предусмотрено устройство для конденсации или извлечения иным образом спирта и воды, выделяющихся во время процесса сушки как второго спиртового раствора. Может быть удобно использовать обычное конденсорное устройство. Второй спиртовой раствор может содержать от 25 до 50 об.% воды (то есть от 50 до 75 об.% спирта). Содержание алкилсиликата второго спиртового раствора предпочтительно составляет <1 мас.%. При желании можно использовать часть второго спиртового раствора, предпочтительно разбавленного водой, на стадии обработки водой, описанной выше.

Высушенный материал, то есть высушенный носитель, модифицированный силикатом, с необязательной стадией обработки водой или без нее, кальцинируется для закрепления гидролизованного алкилсиликата на носителе посредством дегидратации и поперечной сшивки. Когда включается стадия обработки водой, следующие далее стадии сушки и кальцинирования могут при желании объединяться. Предпочтительно стадия кальцинирования осуществляется посредством нагрева высушенного материала до температуры в пределах от 500 до 1100°C, предпочтительно от 820 до 1000°C, более предпочтительно от 900 до 975°C. Время кальцинирования может находиться в пределах от 0,5 до 8 ч. Можно использовать любое оборудование для кальцинирования.

Авторы обнаружили, что при использовании способа по настоящему изобретению, содержание диоксида кремния кальцинированного носителя катализатора может составлять ≥ 90 мас.% от того количества, которое получается из количества алкилсиликата, наносимого на пористый носитель. Получены примеры удерживания ≥ 95 мас.% Si.

Настоящее изобретение предлагает полезное рециклирование спиртовых растворов в способ и тем самым уменьшает воздействие способа на окружающую среду по сравнению со способами, известными из литературы. Низкий уровень воды в первом спиртовом растворе, используемом для приготовления раствора алкилсиликата, предотвращает нежелательный гидролиз и последующую полимеризацию алкилсиликата.

Носители катализаторов, модифицированные диоксидом кремния, можно использовать для приготовления набора материалов катализаторов, содержащих каталитически активный материал на носителе катализатора, модифицированном диоксидом кремния.

В соответствии с настоящим изобретением дополнительно предлагается способ приготовления катализатора, включающий стадию нанесения каталитически активного материала на носитель катализатора, модифицированный диоксидом кремния, приготовленный, как описано в настоящем документе.

Катализаторы могут быть приготовлены в соответствии со способами, известными специалистам в данной области, например посредством технологий импрегнирования, когда каталитически активный металл, например Co, Cu, Ni, Fe, Cr, Mo, Ti, Mn, Zn, Pt, Pd, Ru, Re, осаждается на модифицированный носитель или внутри него. Такие катализаторы могут найти применение в широком диапазоне промышленных применений, таких как очистка углеводородов, гидродесульфуризация, риформинг, реакции конверсии водяного газа, синтез метанола и аммиака, гидрирование масел и жиров, полимеризация олефинов и синтез углеводородов Фишера-Тропша. Оксиды могут также использоваться для "гетерогенизации" гомогенных катализаторов, например, при органическом синтезе, таком как асимметричные реакции гидрирования.

Предпочтительно катализаторы представляют собой кобальтосодержащие катализаторы, включая промотированные кобальтовые катализаторы. Особенно предпочтительные катализаторы содержат Co в количестве в пределах от 10 до 30 мас.%, более предпочтительно от 15 до 30 мас.%. Промоторы на основе благородных металлов, выбранных из одного или нескольких металлов из Pt, Pd, Ru, Re, могут также включаться в количествах в пределах от 0,01 до 1,0 мас.%. Кобальтовые катализаторы, приготовленные

на носителях, полученных в соответствии с настоящим изобретением, могут иметь удельные площади поверхности кобальта (как определено посредством химической сорбции водорода при 150°C после восстановления при 425°C) ≥ 8 м²/г катализатора (как правило, ≥ 50 м²/г Co). В дополнение к этому, Co катализаторы могут иметь потери массы на истирание (как определено согласно ASTM D5757-00) $\leq 5,0$ мас.%, предпочтительно $\leq 2,0$ мас.%. Такие катализаторы являются особенно пригодным для использования при синтезе углеводородов Фишера-Тропша.

Соответственно настоящее изобретение дополнительно предлагает способ синтеза углеводородов Фишера-Тропша, включающий приведение в контакт газовой смеси, содержащей водород и монооксид углерода, над кобальтовым катализатором, содержащим носитель, приготовленный, как описано в настоящем документе.

Синтез углеводородов Фишера-Тропша с помощью кобальтовых катализаторов является хорошо установленным. Синтез Фишера-Тропша преобразует смесь монооксида углерода и водорода в углеводороды. Смесь монооксида углерода и водорода, как правило, представляет собой синтез-газ, имеющий отношение водород:монооксид углерода в пределах от 1,0 до 4,0:1, предпочтительно от 1,5 до 2,2:1. Реакция может осуществляться в непрерывном или загрузочном способе с использованием одного или нескольких реакторов с неподвижным слоем, перемешиваемых реакторов с фазой суспензии, петлевых реакторов со струйным перемешиванием, барботажных реакторных колонн или реакторов с псевдооживленным слоем. Способ может работать при давлениях в пределах от 0,1 до 10 МПа и температурах в пределах от 150 до 350°C, предпочтительно от 200 до 250°C. Объемная часовая скорость газа (GHSV) для непрерывной работы находится в пределах от 100 до 25000 ч⁻¹. Предпочтительный рабочий диапазон составляет 1000-15000 ч⁻¹. Кобальтовые катализаторы, приготовленные на носителях, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, могут обеспечивать C5+ углеводороды при >200 г/кг катализатора в 1 ч при селективности >75 мол.% углерода при стандартных рабочих условиях.

Кроме того, настоящее изобретение иллюстрируется со ссылками на следующие далее примеры. Разработана модель способа для установления массовых балансов, для обработки гамма-оксида алюминия раствором тетраэтилортосиликата (TEOS) в этаноле на серии загрузок.

Пример 1.

Получают раствор с использованием 118 кг этанола/воды, имеющего содержание воды 0,85 мас.%, и 212 кг TEOS. Этот раствор добавляют в смеситель-сушилку, где он смешивается с 655 кг гамма-оксида алюминия, содержащих 19,65 кг воды (3 мас.%), в атмосфере азота. Смесь сушат при 80°C в течение 2 ч. Содержание воды в высушенном продукте составляет 1 мас.%. Пары, выделяющиеся в ходе процесса сушки, вводят в конденсор при 10°C для сбора первого спиртового раствора, содержащего 134,3 кг этанола, 8,1 кг TEOS и 4,7 кг воды. Следовательно, содержание воды без предварительной сушки оксида алюминия или обработки дегидратации первого спиртового раствора составляет 3,2 мас.% (2,5 об.%). Однако воздействие рециклирования первого спиртового раствора, извлеченного из конденсора, и гамма-оксида алюминия, содержащего 3 мас.% воды, заключается в увеличении содержания воды первого спиртового раствора по сравнению с последующими загрузками в сторону стационарного состояния 5,1 мас.% (4,0 об.%) следующим образом.

№ Загрузки	Вода в первом спиртовом растворе (% масс)	Вода в первом спиртовом растворе (% объем)
1	3,2	2,5
2	4,3	3,4
3	4,8	3,8
4	5,0	3,9
5	5,1	4,0

Пример 2.

Способ примера 1 повторяют, за исключением того, что оксид алюминия предварительно сушат до содержания влажности 2,5 мас.%. Содержание воды первого спиртового раствора составляет 1,8 мас.% (1,4 об.%). Содержание воды высушенного продукта опять составляет 1 мас.%. Воздействие рециклирования первого спиртового раствора, извлеченного из конденсора, и гамма-оксида алюминия, содержащего 2,5 мас.% воды, заключается в увеличении содержания воды первого спиртового раствора по сравнению с последующими загрузками в сторону стационарного состояния 2,7 мас.% (2,1 об.%) следующим образом.

№ Загрузки	Вода в первом спиртовом растворе (% масс)	Вода в первом спиртовом растворе (% объем)
1	1,8	1,4
2	2,3	1,8
3	2,5	2,0
4	2,6	2,0
5	2,7	2,1

Пример 3.

Способ примера 1 повторяют, за исключением того, что оксид алюминия предварительно сушат до содержания влажности 1,5 мас.% и продукт сушат, вместо этого, до 0,5 мас.% воды. Когда содержание воды из исходных материалов оксида алюминия уменьшается, сушка до более низкого содержания воды в продукте дает в результате первый спиртовой раствор с повышенным содержанием воды. Содержание воды первого спиртового раствора составляет 1,9 мас.% (1,5 об.%). Воздействие рециклирования первого спиртового раствора, извлеченного из конденсора, заключается в увеличении содержания воды первого спиртового раствора по сравнению с последующими загрузками в сторону стационарного состояния 3,0 мас.% (2,3 об.%) следующим образом.

№ Загрузки	Вода в первом спиртовом растворе (% масс)	Вода в первом спиртовом растворе (% объем)
1	1,9	1,5
2	2,5	2,0
3	2,8	2,2
4	2,9	2,3
5	3,0	2,3

Пример 4.

Способ примера 1 воспроизводят для установления количества воды, которое должно удаляться из первого спиртового раствора этанол-вода для уменьшения содержания воды в нем до 3,0 мас.% (2,3 об.%), в качестве альтернативы предварительной сушки оксида алюминия. Рассматривается оксид алюминия с содержанием воды в пределах 3-6 мас.% и продукты, модифицированные силикатами, сушат до уровней воды 0,5 или 1 мас.%. Результаты являются следующими.

Содержание воды в оксиде алюминия (% масс)	Остаточная вода в высушенном оксиде алюминия, модифицирован ном силикатом (% масс)	Концентрация воды в первом спиртовом растворе (% масс)	Концентрация воды в первом спиртовом растворе (% объем)	Вода, которая должна удаляться из первого спиртового раствора (кг на загрузку) .
6,0	0,5	12,5	9,7	13,7
4,0	0,5	8,9	7,0	8,3
4,0	1,0	6,6	5,1	4,9
3,0	0,5	6,8	5,3	5,2
3,0	1,0	4,2	3,3	1,6

Вода в первом спиртовом растворе может удаляться с помощью одной или нескольких стадий дистилляции, адсорбции и мембранного разделения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, включающий:

(i) нанесение раствора алкилсиликата, содержащего тетраалкилсиликат, представляющий собой тетраалкилсиликат формулы $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R представляет собой C_1 - C_4 алкильную группу, и первый спиртовой раствор в качестве растворителя для тетраалкилсиликата, на пористый материал носителя, выбранный из оксидов металлов и гидроксидов или гидратированных оксидов металлов, в таком количестве, чтобы получить содержание диоксида кремния в носителе катализатора, модифицированного диоксидом кремния, выраженное в расчете на Si, в пределах от 0,25 до 15 мас.%,

(ii) сушку полученного в результате носителя, модифицированного силикатом, и выделение первого спиртового раствора, содержащего спирт C_1 - C_4 , и

(iii) кальцинирование высушенного материала с формированием носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния,

где в первом спиртовом растворе, полученном на стадии (ii), регулируют содержание воды так, чтобы оно составляло 0,05-10 об.% воды, и по меньшей мере часть первого спиртового раствора, содержащего 0,05-10 об.% воды, смешивается с тетраалкилсиликатом с образованием раствора алкилсиликата, используемого на стадии (i).

2. Способ по п.1, дополнительно включающий обработку высушенного носителя со стадии (ii), модифицированного силикатом, водой, сушку полученного в результате обработанного водой носителя и выделение второго спиртового раствора перед стадией (iii).

3. Способ по п.1 или 2, в котором концентрация тетраалкилсиликата в растворе алкилсиликата находится в пределах 50-75, предпочтительно 60-70 мас.%.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором первый спиртовой раствор содержит <5, предпочтительно <2,5, более предпочтительно $\leq 2,3$ об.% воды.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором пористый материал носителя имеет содержание влаги $\leq 6,0$, предпочтительно $\leq 3,0$, более предпочтительно $\leq 2,5$, наиболее предпочтительно $\leq 1,5$, в особенности $\leq 1,0$ мас.%.

6. Способ по п.5, включающий стадию предварительной сушки материала пористого носителя.

7. Способ по любому из пп.1-6, включающий стадию регулировки содержания воды первого спиртового раствора перед смешиванием его с тетраалкилсиликатом.

8. Способ по п.7, в котором количество воды в первом спиртовом растворе регулируется посредством стадии дегидратации, включающей одну или несколько стадий дистилляции, адсорбции и мембранного разделения.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором пористый материал носителя содержит оксид алюминия, диоксид титана или диоксид циркония.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором пористый материал носителя содержит переходный оксид алюминия или гидратированный оксид алюминия.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором пористый материал носителя представляет собой порошок, высушенный распылением, со средним размером частиц в пределах от 1 до 200 мкм.

12. Способ по любому из пп.1-10, где пористый материал носителя представляет собой формованную единицу с размером частиц в пределах от 1 до 50 мм.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором тетраалкилсиликат включает тетраэтилортосиликат и спирт в первом спиртовом растворе включает этанол.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором содержание диоксида кремния в носителе катализатора, модифицированного диоксидом кремния, выраженное в расчете на Si, находится в пределах от 1 до 10 мас.%.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором объем раствора алкилсиликата равен или меньше чем объем пор пористого материала носителя.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором носитель, модифицированный силикатом, сушат при температуре в пределах от 30 до 150°C.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором содержание влаги в высушенном носителе, модифицированном силикатом, составляет ≤ 5 , предпочтительно $\leq 1,5$, более предпочтительно $\leq 1,0$ мас.%.

18. Способ по любому из пп.2-17, в котором дополнительная обработка водой включает нанесение воды или воды, содержащей спирт, на высушенный носитель, модифицированный силикатом.

19. Способ по п.18, в котором воду выбирают из водопроводной воды, дистиллированной воды или очищенной воды.

20. Способ по п.18, в котором вода, содержащая спирт, содержит по меньшей мере часть первого спиртового раствора или второго спиртового раствора.

21. Способ по любому из пп.18-20, в котором носитель, обработанный водой, сушат при температуре в пределах от 30 до 150°C.

22. Способ по любому из пп.1-21, в котором стадию кальцинирования осуществляют посредством нагрева высушенного носителя до температуры в пределах от 500 до 1100, предпочтительно от 820 до 1000, более предпочтительно от 900 до 975°C.

23. Способ приготовления катализатора, включающий стадию приготовления носителя катализатора, модифицированного диоксидом кремния, способом по любому из пп.1-22, и стадию нанесения каталитически активного материала на указанный носитель катализатора, модифицированный диоксидом кремния.

24. Способ по п.23, в котором каталитически активный материал содержит кобальт.

