

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041431**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.24

(21) Номер заявки
201892824

(22) Дата подачи заявки
2017.06.22

(51) Int. Cl. **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(54) КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(31) 2016/05529

(32) 2016.08.11

(33) ZA

(43) 2019.07.31

(86) PCT/IB2017/053723

(87) WO 2018/029548 2018.02.15

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САСОЛ СОУТХ АФРИКА ЛИМИТЕД
(ZA)

(72) Изобретатель:
Ботха Йан Маттхеус, Моодлей Дензил
Джеймс, Потгнелер Йана Хелонсе, Ван
Ренсбург Хендрик, Ван Де Лоосдречт
Йан, Моодлей Прабасхини (ZA)

(74) Представитель:
Кубряков Б.Е. (BY)

(56) WO-A1-2016135577
WO-A1-2013088290
WO-A2-2014020507
US-A1-2014045953
US-A1-2014088206

(57) Изобретение относится к катализаторам, более конкретно к кобальтсодержащей каталитической композиции. Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения кобальтсодержащего предшественника катализатора, способу получения кобальтсодержащего катализатора и способу синтеза углеводородов, в котором используют такой катализатор. В соответствии с первым аспектом данного изобретения представлена кобальтсодержащая каталитическая композиция, содержащая кобальт и/или соединение кобальта на и/или в кремнеземной (SiO₂) подложке катализатора, где средний размер пор подложки катализатора составляет более чем 20 нм, но менее чем 50 нм; композиция катализатора также содержит соединение титана на и/или в подложке катализатора и соединение марганца на и/или в подложке катализатора.

B1**041431****041431****B1**

Область изобретения

Изобретение относится к катализаторам, в частности к кобальтсодержащей каталитической композиции. Данное изобретение касается способа получения кобальтсодержащего предшественника катализатора, способа получения кобальтсодержащего катализатора и способа синтеза углеводов, в котором используется такой катализатор.

Уровень техники

Синтез углеводов из синтез-газа (сингаза), содержащего водород и монооксид углерода, в присутствии катализатора синтеза Фишера-Тропша (FT), широко известен как синтез FT. Во время синтеза FT синтез-газ контактирует с катализатором синтеза FT в условиях синтеза FT для получения углеводов. Один тип катализатора, который часто используется в низкотемпературном синтезе FT (LTFT), содержит активный компонент катализатора, такой как Co, на подложке и/или в подложке катализатора, такого как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, диоксид магния или подобные, и получаемые углеводороды, как правило, имеют форму воскового углеводородного продукта.

Известно, что во время синтеза FT активность катализаторов, таких как Co, имеющих подложку, обычно уменьшается со временем (т.е. катализатор дезактивируется), вследствие чего меньшее количество синтез-газа превращается в углеводороды. Эта характеристика катализатора, которая заключается в том, что его активность со временем может уменьшаться при синтезе углеводов, называется стабильностью активности катализатора.

Как указано выше, отсутствие стабильности активности катализатора имеет такой эффект, что катализатор дезактивируется со временем, и затем образуется меньшее количество углеводов. Чтобы противодействовать этому эффекту, температура процесса синтеза FT может быть увеличена, чтобы компенсировать потерю активности катализатора. Однако повышенная температура реакции имеет тот недостаток, что при синтезе FT образуется большее количество нежелательного метана. Другие недешевые мероприятия, такие как увеличение загрузки катализатора, восстановление катализатора или реактивация катализатора, также могут быть использованы для восстановления производства углеводов.

Из уровня техники известно, что в катализаторы можно вводить много разных компонентов, таких как модификаторы, легирующие вещества и промоторы, для улучшения некоторых аспектов катализатора, таких как улучшенная гидротермальная стабильность, повышенная приведенная активность активного компонента, повышенная активность катализатора, повышение производительной селективности катализатора и повышение стабильности активности катализатора при синтезе FT. Известен длинный список таких компонентов, пригодных для целей, изложенных выше, например Si, Ti, Zr, Cu, Zn, Ba, Co, Ni, La, W, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Mg, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, Mn, Pt, Pd, Re и Ru. В настоящее время было установлено, что если Ti и Mn в комбинации включены в кобальтсодержащий катализатор с кремнеземом - подложкой катализатора, где средний диаметр пор катализатора составляет более 20 нм, то получают неожиданные полезные эффекты. WO 2014020507; WO 9961550; Applied Catalysis A: General, 419-420 (2012) 148-155; WO 2008104793; WO 2012107718; AU 2013203123; US 20120252665 A1; Fuel Processing Technology, 89 (2008) 455-459 and Catalysis Today, 197 (2012) 18-23 описывают включение Ti в катализаторы.

Включение Mn в катализаторы описано в Journal of Catalysis, 246 (2007) 91-99; Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006), 8626-8639; EP 0966415 A1; US 6333294 B1; US 20020010221 A1; Fuel Processing Technology, 90 (2009) 901-908; Journal of Catalysis, 288 (2012) 104-114; Journal of Catalysis, 237 (2006) 152-161; US 20080132589; US 20080064769 A1; US 20100099780 A1 и US 20040127352 A1. Включение как Ti, так и Mn, в подложку с кремнеземом описано в PCT/IB2016/050745, где заявка не была опубликована на дату приоритета данной заявки. PCT/IB2016/050745 не раскрывает средний диаметр пор более 20 нм, но менее 50 нм для подложек из кремнезема. Наиболее неожиданным является то, что было обнаружено, что если кобальтовый катализатор на подложке с кремнеземом, где средний диаметр пор катализатора составляет более чем 20 нм, но менее 50 нм, содержит как титан, так и марганец, то активность и/или стабильность активности и/или C5+ продуктивность катализатора и/или более низкая селективность метана катализатора и/или устойчивость к истиранию подложки повышаются при синтезе углеводов, где синтез-газ контактирует с катализатором. Это проиллюстрировано примерами данного изобретения, приведенными в данном изобретении ниже.

Описание изобретения

Кобальтсодержащая каталитическая композиция.

Согласно первому аспекту данного изобретения, предусмотрена кобальтсодержащая каталитическая композиция, содержащая кобальт и/или соединение кобальта, которая нанесена на и/или в кремнеземную подложку (SiO₂) катализатора, где средний диаметр пор катализатора составляет более 20 нм, но менее 50 нм; каталитическая композиция также содержит также соединение титана на и/или в подложке катализатора и соединение марганца на и/или подложке катализатора.

Каталитическая композиция может быть каталитической композицией синтеза углеводов для синтеза углеводов и/или оксигенатов углеводов из по меньшей мере водорода и монооксида углерода. Преимущественно каталитическая композиция представляет собой каталитическую композицию синтеза Фишера-Тропша (FT) для синтеза Фишера-Тропша. Синтез FT может быть выполнен в реакторе

с неподвижным слоем, реакторе со слоем суспендированного раствора или реакторе с фиксированным псевдооживленным слоем. Преимущественно, синтез FT является процессом синтеза FT с трехфазным слоем суспендированного раствора.

В одном варианте исполнения изобретения каталитическая композиция может содержать соединение кобальта, в этом случае каталитическая композиция может быть предшественником катализатора. Соединение кобальта может представлять собой соли кобальта, альтернативно это оксид кобальта. Соль кобальта может включать любую подходящую соль кобальта, такую как гидроксид кобальта и/или нитрат кобальта. Оксид кобальта может быть выбран из группы, состоящей из CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, Co_3O_4 , Co_2O_3 и смеси двух или более из них. Преимущественно, оксид кобальта представляет собой Co_3O_4 .

В другом варианте исполнения изобретения каталитическая композиция может содержать кобальт с нулевой валентностью, в этом случае каталитическая композиция может быть активным катализатором. Кобальт может быть в форме частиц или, предпочтительно, кристаллитов, распределенных на поверхности подложки.

Предшественник катализатора или катализатор может содержать кобальт (Co) при загрузке от 5 до 70 г Co/100 г подложки катализатора, предпочтительно от 20 до 40 г Co/100 г подложки катализатора и более предпочтительно от 25 до 35 г Co/100 г подложки катализатора. Каталитическая композиция может также содержать легирующую добавку, предпочтительно легирующую добавку, способную усиливать восстанавливаемость соединения кобальта. Легирующая добавка может быть в форме легирующего соединения, которое представляет собой соединение металла, выбранного из группы, включающей палладий (Pd), платину (Pt), рутений (Ru), рений (Re) и смесь двух или более из них. Массовое соотношение металла легирующей добавки (особенно металла палладия или металла платины) к металлу кобальта может составлять от 1:300 до 1:3000.

Подложка катализатора из кремнезема (SiO_2) может представлять собой подложку с осажденным кремнеземом. Предпочтительно это подложка из коллоидного (также называемого пироженным) кремнезема или силикагелевая подложка. Предпочтительно это подложка из аморфного кремнезема, особенно подложка из аморфного коллоидного кремнезема или подложка из аморфного силикагеля.

Подложка кремнеземного катализатора представляет собой пористую подложку, и предпочтительно она также имеет предварительную форму. Предпочтительно кремнеземная подложка имеет средний диаметр пор более 22 нм, предпочтительно по меньшей мере 25 нм, предпочтительно менее 40 нм, предпочтительно от 25 до 35 нм, предпочтительно 30 нм. Средний диаметр пор определяли с помощью метода анализа физической сорбции азота Баретта-Джойнера-Халенды (BJH). Понятно, что средний диаметр пор является средним диаметром пор подложки до добавления какого-либо одного или нескольких соединений титана, соединений марганца и соединений кобальта.

Объем пор подложки может составлять от 0,1 до 1 мл/г подложки катализатора, предпочтительно от 0,3 до 0,9 мл/г подложки катализатора. Предварительно сформированная подложка может представлять собой подложку в виде частиц, предпочтительно со средним размером частиц от 1 до 500 мкм, предпочтительно от 10 до 250 мкм, еще более конкретно от 45 до 200 мкм.

Предпочтительно каталитическая композиция содержит более 1 мас.% и не более 10 мас.% Ti в расчете на массу подложки катализатора из кремнезема (SiO_2) (исключая массу Ti и Mn), причем Ti присутствует в форме одного или нескольких соединений титана.

Предпочтительно каталитическая композиция не содержит более 5 мас.% Ti, предпочтительно не более 3,5 мас.% Ti. Предпочтительно титан в форме одного или нескольких соединений титана может присутствовать в и/или на подложке катализатора в количестве более 1,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 2,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 2,4 мас.% Ti.

Предпочтительно титан в форме одного или нескольких соединений титана может присутствовать в и/или на подложке катализатора в количестве менее 3,5 мас.%, предпочтительно не более 3,0 мас.%, но предпочтительно более 2,0 мас.% Ti.

Предпочтительное количество титана в форме одного или нескольких соединений титана, присутствующих в и/или на подложке катализатора, составляет 2,6 мас.% Ti. Ti предпочтительно присутствует в виде оксида титана.

Предпочтительно Ti включен в качестве модификатора подложки, т.е. в виде Ti, который был введен на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокален) до того, как соединение кобальта было введено на и/или в подложку катализатора.

Альтернативно, Ti может быть включен в качестве промотора, т.е. в виде Ti, который был введен на и/или в подложку катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора.

Предпочтительно каталитическая композиция содержит более 0,5 мас.% и менее 10 мас.% Mn в расчете на массу подложки катализатора из кремнезема (SiO_2) (исключая массу Ti и Mn), причем Mn присутствует в форме одного или нескольких соединений марганца.

Предпочтительно каталитическая композиция не содержит более 7,5 мас.% Mn, предпочтительно не более 5 мас.% Mn. Предпочтительно марганец в форме одного или нескольких соединений марганца может присутствовать в и/или на подложке катализатора в количестве более 1 мас.%, предпочтительно по

меньшей мере 1,5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 1,8 мас.% Mn.

Предпочтительно марганец в форме одного или нескольких соединений марганца может присутствовать в и/или на подложке катализатора в количестве менее 5 мас.%, предпочтительно не более 3,5 мас.%, но предпочтительно более 1,8 мас.% Mn.

Предпочтительное количество марганца в форме одного или нескольких соединений марганца, присутствующих в и/или на подложке катализатора, составляет 3,1 мас.% Mn. Марганец предпочтительно присутствует в виде оксида марганца.

Mn может быть включен в качестве промотора, т.е. в виде Mn, который был введен на и/или в подложку катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. Альтернативно, Mn может быть включен в качестве модификатора подложки, т.е. в виде Mn, который был введен на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокален) до того, как соединение кобальта было введено на и/или в подложку катализатора. В одном варианте исполнения изобретения каталитическая композиция не содержит или в существенной степени не содержит Re. Предпочтительно, если какой-либо Re присутствует в каталитической композиции, массовое соотношение Re к Co составляет менее 0,001:1.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предложен способ получения кобальт-содержащего предшественника катализатора, включающий введение соединения кобальта на и/или в подложку катализатора из кремнезема (SiO_2), в котором средний диаметр пор составляет более 20 нм, но менее 50 нм; до и/или во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, введения соединения титана на и/или в подложку катализатора; и до, и/или во время, и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, введения соединения марганца на и/или в подложку катализатора, тем самым обеспечивая кобальтсодержащий предшественник катализатора.

Понятно, что при введении соединения на и/или в подложку катализатора соединение может контактировать с соединением-предшественником подложки или оно может контактировать с самой подложкой.

Данный способ предпочтительно включает одну или несколько стадий прокаливания, на которых, по меньшей мере, соединения титана и марганца, введенные в подложку катализатора и/или на нее, превращаются в оксид титана и оксид марганца соответственно.

Подложка катализатора из кремнезема (SiO_2) предпочтительно представляет собой подложку катализатора, как описано в данном изобретении выше.

Получение титансодержащей подложки катализатора.

Соединение титана может быть введено на и/или в подложку катализатора путем получения титан-содержащего материала подложки катализатора путем контактирования материала подложки катализатора на основе кремния (предпочтительно кремнезема (SiO_2)) с соединением титана; и прокаливания титансодержащего материала подложки катализатора при температуре выше 200°C для получения подложки катализатора из кремнезема (SiO_2), которая содержит Ti в форме одного или нескольких соединений титана.

Контактирование материала подложки катализатора с соединением титана.

Материал кремнеземной подложки катализатора может быть выбран из группы, состоящей из кремнеземного предшественника подложки катализатора, который превращается в подложку катализатора из кремнезема (SiO_2) при его прокаливании; и подложки из кремнезема (SiO_2).

Когда материал кремнеземной подложки катализатора представляет собой предшественник кремнеземной подложки катализатора, соединение титана предпочтительно вводят на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокаливают) перед введением соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения титан может служить в качестве модификатора подложки. Предшественник подложки катализатора может быть сформирован в форме частиц после введения соединения титана на и/или в предшественник подложки катализатора и предпочтительно до его прокаливания. Формирование может, например, осуществляться посредством распылительной сушки.

Перед формованием предшественника подложки катализатора он может быть частично высушен. Затем полученный формованный продукт может быть подвергнут прокаливанию при температуре выше 200°C, чтобы превратить предшественник подложки катализатора в подложку катализатора. Прокаливание может иметь место до введения соединения кобальта на и/или в сформированный продукт. Для достижения желаемого распределения частиц по размерам может быть проведена классификация продукта в форме частиц, например, с использованием циклонов или сит. Однако материал подложки катализатора на основе кремния предпочтительно представляет собой подложку катализатора из кремнезема (SiO_2). Подложка катализатора предпочтительно является подходящей для использования в качестве подложки в катализаторе для синтеза углеводородов и/или оксигенатов углеводородов, по меньшей мере, из водорода и оксида углерода, в частности катализаторе синтеза Фишера-Тропша (FT).

Катализатор синтеза FT может быть использован в процессе, который должен выполняться в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с суспензионным слоем или даже в реакторе с неподвижным слоем с псевдооживленным слоем. Предпочтительно, процесс должен проводиться в трехфазном реакторе син-

теза с псевдооживленным слоем. В предпочтительном варианте исполнения изобретения подложка катализатора или предшественник подложки катализатора может контактировать с соединением титана (и предпочтительно также прокаленным) до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения титан может служить в качестве модификатора подложки. Предпочтительно, прокалывание титансодержащего материала подложки катализатора также происходит до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В альтернативном варианте исполнения изобретения подложка катализатора или предшественник подложки катализатора может контактировать с соединением титана во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения титан может служить промотором. Затем прокалывание титансодержащего материала подложки катализатора происходит после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора.

Подложка катализатора может быть такой, как описано в данном изобретении выше.

Как указано выше, материал подложки катализатора контактирует с соединением титана. Соединение титана может быть неорганическим соединением титана, но предпочтительно это органическое соединение титана.

При указании в этом описании, органическое соединение титана следует понимать как соединение титана, в котором титан связан по меньшей мере с одной органической группой посредством связи, например посредством ковалентной связи, металл-лигандной координационной связи или ионного взаимодействия.

Предпочтительно в органическом соединении титана титан связан по меньшей мере с одним неуглеродным атомом по меньшей мере одной органической группы, в частности с атомом кислорода органической группы.

В одном варианте исполнения изобретения по меньшей мере одна органическая группа органического соединения титана может представлять собой хелатное соединение, предпочтительно хелатное соединение, которое связывается с титаном посредством по меньшей мере одного неуглеродного атома, предпочтительно атома кислорода (предпочтительно посредством двух атомов кислорода). Предпочтительно все группы, связанные с титаном, являются органическими группами, и предпочтительно все указанные органические группы связаны с титаном через атом кислорода.

В одном варианте исполнения изобретения некоторые, но предпочтительно все, органические группы имеют формулу $-(O)-R$, где R представляет собой органическую группу. R в различных $-(O)-R$ группах могут быть одинаковыми или различными. R $-(O)-R$ группы может быть связан или не связан с R другой $-(O)-R$ группы.

R может представлять собой ацильную или гидрокарбильную группу или может представлять собой гетерогидрокарбильную группу (т.е. органическую группу, состоящую из углерода, водорода и, по меньшей мере, одного атома, который не является углеродом или водородом), предпочтительно гидрокарбильную группу, предпочтительно алкильную группу, и предпочтительно алкильную группу с не более чем восемью атомами углерода.

Альтернативно, R может иметь формулу $-OR^1$, где R^1 может быть гидрокарбильной группой или может быть гетерогидрокарбильной группой (т.е. органической группой, состоящей из углерода, водорода и, по меньшей мере, одного атома, который не является углеродом или водородом), предпочтительно алкильной группой, предпочтительно алкильной группой и предпочтительно алкильной группой с не более чем восемью атомами углерода.

В одном варианте исполнения изобретения органическое соединение титана может быть выбрано из группы, состоящей из метоксида титана (IV); этоксида титана (IV); пропоксида титана (IV); изопропоксида титана (IV); диизопропоксида бис(ацетилацетоната) титана (IV); 2-этилгексоксида титана (IV); гексоксида титана (IV); бутоксида титана (IV) и дигидроксид бис-(лактата аммония)титана (IV).

Контактирование материала подложки катализатора с соединением титана может осуществляться любым подходящим способом, включая, например, пропитку, осаждение, адсорбцию или химическое осаждение из паровой фазы.

Предпочтительно контактирование соединения титана с материалом подложки катализатора осуществляется посредством пропитки. Подходящую пропитывающую жидкую среду можно использовать для приведения в контакт соединения титана и материала подложки катализатора. Пропитка может представлять собой начальную влажную пропитку, но предпочтительно это пропитка в суспензионной фазе. Предпочтительно жидкая среда представляет собой неводную среду, такую как органическая жидкая среда, и предпочтительно она представляет собой спирт, такой как этанол. Альтернативно, жидкая среда представляет собой неорганическую жидкую среду, такую как вода. Предпочтительно жидкая среда представляет собой растворитель для соединения титана.

Пропитка предпочтительно проводится при температуре выше 25°C. Температура может составлять 50-60°C. Пропитка может проводиться в течение от 1 мин до 20 ч, предпочтительно от 1 мин до 5 ч. Пропитка может осуществляться при атмосферном давлении. После пропитки избыток пропитывающей жидкой среды может быть удален, предпочтительно, с помощью сушки. Сушку предпочтительно проводят в суб-атмосферных условиях, предпочтительно от 1 до 90 кПа. Сушку предпочтительно проводят при

температуре выше 25°C, более предпочтительно при температуре не более 125°C.

Прокаливание титансодержащего материала подложки. Прокаливание титансодержащего материала подложки катализатора может происходить в невосстанавливающей среде, предпочтительно в окислительной среде, такой как воздух. Прокаливание может проводиться либо в стационарном кальцинаторе, либо в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем. Вместо этого прокаливание может также происходить во вращающейся печи. Однако наиболее предпочтительной является вращающаяся печь. Прокаливание обычно может происходить в течение от 10 мин до 10 ч.

Во время прокаливания титансодержащего материала подложки катализатора, полученного контактированием материала подложки катализатора с соединением титана, соединение титана в и/или на материале подложки катализатора может вступать в реакцию и/или оно может разлагаться и/или оно может химически связываться к материалу подложки катализатора; однако предпочтительно прокаливание превращает соединение титана в оксид титана, предпочтительно путем разложения и/или реакции.

Если соединение титана вводят на и/или в подложку катализатора до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, прокаливание титансодержащего материала подложки предпочтительно проводят при температуре 350°C или выше, предпочтительно при по меньшей мере 400°C, более предпочтительно при температуре выше 500°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 525°C. Предпочтительно прокаливание проводят при температуре ниже 1200°C, предпочтительно ниже 950°C. Когда соединение титана вводят на и/или в подложку катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, прокаливание титансодержащего материала подложки предпочтительно проводят способом, описанным ниже для прокаливания после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора.

Уровень Ti после прокаливания может быть таким, как описано в данном изобретении выше.

В одном предпочтительном варианте исполнения изобретения соединение титана может быть введено на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокалено) перед введением соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения титан может служить в качестве модификатора подложки. Альтернативно, соединение титана может быть введено на и/или в подложку катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте титан может служить промотором.

Получение марганецсодержащей подложки катализатора.

Соединение марганца может быть введено на и/или в подложку катализатора путем получения марганецсодержащего материала подложки катализатора путем контактирования материала подложки катализатора на основе кремния (предпочтительно кремнезема (SiO_2)) с соединением марганца; и прокаливание марганецсодержащего материала подложки катализатора при температуре выше 180°C для получения подложки катализатора из кремнезема (SiO_2), которая содержит Mn в форме одного или нескольких соединений марганца.

Контактирование материала подложки катализатора с соединением марганца.

Материал подложки катализатора на основе кремния может быть выбран из группы, состоящей из предшественника подложки катализатора на основе кремния, который превращается в подложку катализатора из кремнезема (SiO_2) при его прокаливании; и подложки из кремнезема (SiO_2).

Если материал подложки катализатора на основе кремния представляет собой предшественник подложки катализатора на основе кремния, соединение марганца предпочтительно вводят на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокаливают) перед введением соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения марганец может служить модификатором подложки. Предшественник подложки катализатора на основе кремния может быть сформирован в виде частиц после введения соединения марганца на и/или в предшественник подложки катализатора и предпочтительно перед его прокаливанием. Формирование может, например, осуществляться посредством распылительной сушки. Перед формованием предшественника подложки катализатора он может быть частично высушен распылением. Затем полученный формованный продукт может быть подвергнут прокаливанию для превращения предшественника подложки катализатора в подложку катализатора. Прокаливание может иметь место до введения соединения кобальта на и/или в формованный продукт. Для достижения желаемого распределения частиц по размерам может быть проведена классификация продукта в форме частиц, например, с использованием циклонов или сит.

Однако материал подложки катализатора на основе кремния предпочтительно представляет собой подложку катализатора из кремнезема (SiO_2). Подложка катализатора предпочтительно такая, как описано в данном изобретении выше.

В одном варианте исполнения изобретения подложка катализатора или предшественник подложки катализатора может контактировать с соединением марганца до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения марганец может служить модификатором подложки. Предпочтительно, прокаливание марганецсодержащего материала подложки катализатора также происходит до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора.

В альтернативном варианте исполнения изобретения подложка катализатора или предшественник подложки катализатора может контактировать с соединением марганца во время и/или после введения

соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения изобретения марганец может служить промотором. Затем прокаливание марганецсодержащего материала подложки катализатора происходит после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора.

Предпочтительно подложка катализатора или предшественник подложки катализатора приводят в контакт с соединением марганца после того, как соединение титана было введено на и/или в подложку катализатора. Подложка катализатора может быть такой, как описано в данном изобретении выше.

Как указано выше, материал подложки катализатора контактирует с соединением марганца. Марганцевое соединение может представлять собой неорганическое соединение марганца, такое как нитрат марганца. Альтернативно, это может быть органическое соединение марганца. В этом описании органическое соединение марганца представляет собой соединение марганца, где марганец связан по меньшей мере с одной органической группой посредством связи, например, посредством ковалентной связи, координационной связи металл-лиганд или ионного взаимодействия.

Предпочтительно в органическом соединении марганца марганец связан по меньшей мере с одним неуглеродным атомом по меньшей мере одной органической группы, в частности с атомом кислорода органической группы. Предпочтительно все указанные органические группы связаны с марганцем, являются органическими группами, и предпочтительно все указанные органические группы связаны с марганцем через атом кислорода. Соединение марганца может быть выбрано из группы, состоящей из тетрагидрата ацетата марганца (II), оксида марганца (II) и метоксида марганца (II). Контактное взаимодействие материала подложки катализатора с соединением марганца может осуществляться любым подходящим способом, включая, например, пропитку, осаждение, адсорбцию или химическое осаждение из паровой фазы.

Предпочтительно контактирование соединения марганца с материалом подложки катализатора осуществляется посредством пропитки. Подходящую пропитывающую жидкую среду можно использовать для приведения в контакт соединения марганца и материала подложки катализатора. Пропитка может представлять собой начальную влажную пропитку. В предпочтительном альтернативном варианте исполнения пропитка может быть пропиткой в суспензионной фазе. Предпочтительно жидкая среда представляет собой неорганическую жидкую среду, такую как вода. Предпочтительно жидкая среда представляет собой растворитель для соединения марганца.

После пропитки избыток пропиточной жидкой среды может быть удален, предпочтительно, с помощью сушики. Сушку предпочтительно проводят в суб-атмосферных условиях, предпочтительно от 1 до 90 кПа. Сушку предпочтительно проводят при температуре выше 25°C, более предпочтительно при температуре не более 125°C.

Прокаливание марганецсодержащей подложки.

Прокаливание марганецсодержащего материала подложки катализатора может происходить в восстанавливающей среде, предпочтительно в окислительной среде, такой как воздух. Прокаливание может проводиться либо в стационарном кальцинаторе, либо в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем. Вместо этого прокаливание может происходить во вращающейся печи. В предпочтительном варианте исполнения прокаливание проводят в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем. Прокаливание обычно может происходить в течение от 10 мин до 10 ч.

Во время прокаливания марганецсодержащего материала подложки катализатора, полученного контактированием материала подложки катализатора с соединением марганца, соединение марганца в и/или на материале подложки катализатора может вступать в реакцию и/или оно может разлагаться и/или оно может химически связываться к материалу подложки катализатора; однако предпочтительно прокаливание превращает соединение марганца в оксид марганца, предпочтительно путем разложения и/или реакции.

Если соединение марганца вводят на и/или в подложку катализатора до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, прокаливание марганецсодержащего материала подложки предпочтительно проводят при температуре 350°C или выше, предпочтительно при, по меньшей мере, 400°C, более предпочтительно, при температуре выше 500°C, еще более предпочтительно, прокаливание проводят при по меньшей мере 525°C. Предпочтительно прокаливание проводят при температуре ниже 1200°C, предпочтительно ниже 950°C. Когда соединение марганца вводят на и/или в подложку катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, прокаливание марганецсодержащего материала подложки предпочтительно проводят описанным ниже способом для прокаливания после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. Уровень Mn после прокаливания может быть таким, как описано в данном изобретении выше.

В одном варианте исполнения изобретения соединение марганца может быть введено на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокалено) до введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте исполнения марганец может служить модификатором подложки. Альтернативно, соединение марганца может быть введено на и/или в подложку катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. В этом варианте марганец может служить промотором.

В предпочтительном варианте исполнения изобретения соединение титана вводят на и/или в подложку катализатора (и предпочтительно также прокаливают) до введения соединения кобальта на и/или в

подложку катализатора. В этом варианте титан может служить в качестве модификатора подложки.

Соединение титана и соединение марганца можно вводить отдельно или одновременно на и/или в подложку катализатора. В одном варианте исполнения соединение марганца вводят на и/или в подложку катализатора до или с введением соединения титана на и/или в подложку катализатора. В другом варианте исполнения соединение марганца вводят на и/или в подложку катализатора после того, как соединение титана вводят на и/или в подложку катализатора.

В одном варианте исполнения соединение марганца может быть введено на и/или в подложку катализатора, которое содержит соединение титана, причем соединение марганца вводится во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора, который содержит титан соединение. В последнем указанном варианте исполнения марганец может служить промотором.

Введение соединения кобальта на и/или в подложку катализатора.

Соединение кобальта может быть введено на и/или в подложку катализатора путем контактирования соединения кобальта с подложкой катализатора любым подходящим способом, но предпочтительно это происходит посредством пропитки. Предпочтительно пропитка проводится путем образования смеси соединения кобальта, жидкого носителя для соединения кобальта и подложки катализатора. Жидкий носитель может содержать растворитель для соединения кобальта, и предпочтительно указанное соединение кобальта растворяют в жидком носителе. Жидким носителем может быть вода. Пропитка может быть осуществлена любым подходящим способом пропитки, включая начальную влажную пропитку или пропитку в суспензионной фазе. Пропитка в суспензионной фазе является предпочтительной.

Предпочтительно соединение кобальта растворяют в жидком носителе для того, чтобы объем раствора превышал x литров, причем этот раствор затем смешивают с подложкой катализатора, и где x представляет собой объем пор по БЭТ подложки катализатора в л/кг подложки, а y - масса пропитываемой подложки катализатора, в кг. Предпочтительно объем раствора превышает 1,5 литра (л), и предпочтительно он составляет примерно 2 л.

Пропитка может проводиться при давлении ниже атмосферного, предпочтительно ниже 85 кПа, предпочтительно при 20 кПа и ниже. Предпочтительно, пропитка также проводится при температуре выше 25°C. Температура пропитки может быть выше 40°C, предпочтительно выше 60°C, но предпочтительно не выше 95°C.

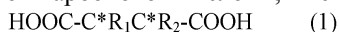
За пропиткой может следовать, по меньшей мере, частичная сушка пропитанной подложки, предпочтительно при температуре выше 25°C. Температура сушки может быть выше 40°C, предпочтительно выше 60°C, но предпочтительно не выше 95°C. Предпочтительно сушку можно проводить в условиях ниже атмосферного, предпочтительно ниже 85 кПа, предпочтительно при 20 кПа или ниже.

В одном варианте исполнения изобретения пропитка и, по меньшей мере, частичная сушка подложки катализатора могут быть выполнены с использованием процедуры, которая включает в себя первую стадию, на которой носитель катализатора пропитывают (предпочтительно пропитывают суспензией) соединением кобальта при температуре выше 25°C и при давлении ниже атмосферного, и полученный продукт сушат; и по меньшей мере одну последующую стадию, на которой полученный, по меньшей мере, частично высушенный пропитанный носитель катализатора первой стадии подвергают обработке при температуре выше 25°C и давлении ниже атмосферного, так что температура на последующей стадии превышает температуру на первой стадии и/или давление ниже атмосферного на последующей стадии ниже, чем на первой стадии. Эта двухстадийная процедура пропитки может быть такой, как описано в WO 00/20116, которая включена в данное изобретение посредством ссылки.

Добавка, способная повысить восстанавливаемость кобальта соединения кобальта, также может быть введена на и/или в подложку катализатора. Добавка может быть введена во время или после введения соединения кобальта на и/или в подложку катализатора. Легирующая добавка может быть введена в виде легирующей смеси, которая представляет собой соединение металла, выбранного из группы, состоящей из палладия (Pd), платины (Pt), рутения (Ru), рения (Re) и смеси двух или более из них. Предпочтительно, легирующее соединение представляет собой неорганическую соль. Предпочтительно легирующая добавка растворима в воде. Массовая доля металла легирующей добавки в металле кобальта может быть такой, как указано выше.

Соединение кобальта, вводимое на и/или в подложку катализатора, может представлять собой любое подходящее соединение кобальта. Предпочтительно это неорганическое соединение, более предпочтительно неорганическая соль кобальта. Соединением кобальта может быть нитрат кобальта, и, в частности, это может быть $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В альтернативном варианте исполнения изобретения соединение кобальта может быть введено на и/или в подложку катализатора путем контактирования нерастворимого соединения кобальта (такого как гидроксид кобальта) с подложкой катализатора, предпочтительно путем образования суспензии частиц нерастворимого соединения кобальта с частицами подложки катализатора в жидкости-носителе; и удаление жидкости-носителя из суспензии для получения высушенного продукта, который затем прокачивают. Способ также может включать стадию добавления соединения кобальта в форме растворимого соединения кобальта (такого как нитрат кобальта). Предпочтительно растворимое соединение кобальта включено в суспензию частиц нерастворимого соединения кобальта с частицами подложки катализатора в жидкости-носителе.

Способ также может включать стадию введения кислоты, предпочтительно карбоновой кислоты, предпочтительно многофункциональной карбоновой кислоты, имеющей общую формулу



или ее предшественника,

где C^* в каждом из C^*R_1 и C^*R_2 представляет собой sp^2 углерод, и R_1 и R_2 одинаковы или различны, и каждый выбран из группы, состоящей из водорода и органической группы, в и/или на подложке катализатора до или одновременно с соединением кобальта.

Предпочтительно отношение количества используемой карбоновой кислоты к площади поверхности подложки катализатора составляет по меньшей мере $0,3 \text{ мкмоль карбоновой кислоты/м}^2$ площади поверхности подложки.

В принципе, можно использовать любую многофункциональную карбоновую кислоту, соответствующую формуле (1), или ее предшественник, такой как ангидрид. Неограничивающими примерами карбоновых кислот являются малеиновая кислота, мезаконовая кислота, цитраконовая кислота и фумаровая кислота. Предпочтительно можно использовать малеиновую кислоту. Примером подходящего предшественника кислоты является малеиновый ангидрид. Также могут быть использованы смеси кислот формулы (1) или их предшественников, а также смеси кислот формулы (1) или их предшественников с кислотами или их предшественниками, которые не соответствуют формуле (1).

Подложка катализатора с соединением кобальта на ней и/или в ней может быть прокалена. Предпочтительно прокаливание проводят после стадии сушки. Прокаливание может быть осуществлено для разложения соединения кобальта и/или для его реакции с кислородом. Во время прокаливания может образовываться оксид или оксиды кобальта.

Например, соединение кобальта (например, нитрат кобальта или гидроксид кобальта) может быть превращено в соединение, выбранное из CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, Co_3O_4 , Co_2O_3 или смеси двух или более из них.

Прокаливание может проводиться любым подходящим способом, например, во вращающейся печи, но предпочтительно его проводят в реакторе с псевдооживленным слоем или в кальцинаторе.

Прокаливание может проводиться в инертной атмосфере, но предпочтительно оно проводится в окислительной атмосфере, предпочтительно в присутствии кислорода, более предпочтительно на воздухе.

Предпочтительно прокаливание проводят при температуре выше 95°C , более предпочтительно выше 120°C , еще более предпочтительно выше 200°C , но предпочтительно не выше 400°C , более предпочтительно не выше 300°C .

Прокаливание может проводиться с использованием скорости нагрева и воздушной космической скорости, которые соответствуют следующим критериям:

(i) когда скорость нагрева составляет $\leq 1^\circ\text{C/мин}$, объемная скорость воздуха составляет не менее $0,76 \text{ Нм}^3/(\text{кг Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{ч}$; а также

(ii) когда скорость нагрева выше 1°C/мин , объемная скорость воздуха удовлетворяет соотношению:

$$\log(\text{космическая скорость}) \geq \log 0.76 + \frac{\log 20 - \log 0.76}{2} \log(\text{скорость нагрева})$$

Пропитка, по меньшей мере, частичная сушка и прокаливание могут повторяться для достижения более высоких нагрузок соединения кобальта на и/или в подложке катализатора. В одном варианте исполнения изобретения первая процедура пропитки, сушки и прокаливания может сопровождаться процедурой частичного восстановления прокаленного материала; и частично восстановленный материал затем может быть подвергнут дальнейшей процедуре пропитки, сушки и прокаливания. Процедура частичного восстановления может быть выполнена с конечной температурой от 100 до 300°C .

В одном варианте исполнения изобретения соединение кобальта может быть введено на и/или в подложку катализатора способом, который включает в себя на первой стадии приготовления пропитку подложки катализатора органическим соединением кобальта в жидкости-носителе, по меньшей мере, частичной сушке пропитанный подложки и прокаливание, по меньшей мере, частично высушенного пропитанной подложки для получения прокаленного промежуточного продукта; и на второй стадии получения пропитку прокаленного промежуточного продукта с первой стадии получения неорганическим соединением кобальта в жидкости-носителе, по меньшей мере, частичную сушку пропитанной подложки и прокаливание, по меньшей мере, частично высушенной пропитанной подложки, для получения предшественника катализатора.

Активация.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предложен способ получения кобальт-содержащего катализатора, включающий получение предшественника кобальтсодержащего катализатора, как изложено выше в данном изобретении; и восстановление предшественника катализатора, тем самым активируя предшественник катализатора.

Восстановление предшественника катализатора предпочтительно включает обработку его восстанавливающим газом для его активации. Предпочтительно восстанавливающий газ представляет собой водород или водородсодержащий газ. Водородсодержащий газ может состоять из водорода и одного или нескольких инертных газов, которые являются инертными по отношению к активному катализатору. Водородсодержащий газ предпочтительно содержит по меньшей мере $90 \text{ об.}\%$ водорода.

Восстанавливающий газ может контактировать с предшественником катализатора любым подходящим способом. Предпочтительно предшественник катализатора предоставляется в форме слоя частиц, причем восстанавливающий газ протекает через слой частиц. Слой частиц может представлять собой неподвижный слой, но предпочтительно он представляет собой псевдооживленный слой, и предпочтительно восстанавливающий газ действует в качестве псевдоожижающей среды для слоя частиц предшественника катализатора.

Восстановление может проводиться при давлении от 60 до 150 кПа, предпочтительно от 80 до 130 кПа. В качестве альтернативы, давление может составлять от 150 до 2000 кПа. Предпочтительно, однако, давление составляет приблизительно атмосферное давление. Восстановление предпочтительно проводят при температуре выше 25°C, при которой предшественник катализатора восстанавливается до активной формы. Предпочтительно восстановление проводят при температуре выше 150°C и предпочтительно ниже 600°C. Предпочтительно восстановление проводят при температуре ниже 500°C, более предпочтительно ниже 450°C.

Во время снижения температура может изменяться, и предпочтительно она увеличивается до максимальной температуры, как указано выше. Поток восстанавливающего газа через слой катализатора предпочтительно регулируют, чтобы гарантировать, что загрязняющие вещества, образующиеся во время восстановления, поддерживаются на достаточно низком уровне. Восстанавливающий газ может быть рециркулирован, и, предпочтительно, рециркулированный восстанавливающий газ обрабатывается для удаления одного или нескольких загрязнений, образующихся во время восстановления. Загрязняющие вещества могут содержать один или несколько из воды и аммиака.

Восстановление может быть выполнено в два или более этапа, во время которых изменяется одна или обе из скорости нагрева и объемной скорости восстанавливающего газа.

В одном варианте исполнения изобретения активный катализатор можно покрывать предпочтительно путем введения смеси частиц активного катализатора и среды для покрытия в форме расплавленного органического вещества, которое находится при температуре T_1 и которое застывает или застывает при более низкой температуре, температура T_2 , так что $T_2 < T_1$, по меньшей мере в одну форму; и, по меньшей мере, частично погружая пресс-форму в охлаждающую жидкость, чтобы охладить органическое вещество до температуры T_3 , где $T_3 \leq T_2$. Во время восстановления парциальное давление воды предпочтительно поддерживается на максимально низком уровне, более предпочтительно ниже 0,1 атмосферы. Объемная скорость водорода может составлять от 2 до 4 л/ч на 1 г катализатора.

В одном варианте исполнения настоящего изобретения способ получения кобальтсодержащего катализатора может включать на стадии образования карбида обрабатывают активированный катализатор, содержащий подложку катализатора, поддерживающую кобальт с нулевой валентностью, газом, содержащим СО (предпочтительно при температуре T_1 , где T_1 составляет от 200 до 280°C), для превращения кобальта в карбид кобальта, в результате чего получают предшественник катализатора, содержащий карбид кобальта; а также на последующей стадии активации подвергают предшественника катализатора, содержащего карбид кобальта, обработке водородсодержащим газом (предпочтительно при температуре T_2 , где T_2 составляет по меньшей мере 300°C) для превращения карбида кобальта в металлический кобальт, тем самым активируя содержащий карбид кобальта предшественник катализатора и получая кобальтсодержащий катализатор синтеза углеводородов.

Катализатор предпочтительно представляет собой катализатор, как описано выше в данном изобретении.

Синтез углеводородов.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения предложен способ синтеза углеводородов, который включает контактирование кобальтсодержащего катализатора, как изложено выше в данном изобретении, с водородом и монооксидом углерода при температуре выше 100°C и давлении по меньшей мере 1000 кПа для получения углеводородов и, необязательно, оксигенатов углеводородов.

Согласно пятому аспекту настоящего изобретения, предложен способ синтеза углеводородов для получения углеводородов и, необязательно, оксигенатов углеводородов, который включает контактирование синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и N-содержащие загрязняющие вещества, выбранные из группы, состоящей из HCN, NH_3 , NO, $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$, где R представляет собой органическую группу и x равен 1, 2 или 3, где R является одинаковым или различным, когда x равен 2 или 3, $\text{R}^1\text{-CN}$, где R^1 является органической группой, и гетероциклическими соединениями, содержащими по меньшей мере один атом азота в качестве кольцевого члена гетероциклического кольца гетероциклического соединения, причем N-содержащие загрязняющие вещества составляют в целом по меньшей мере 100 vppb, но менее чем 1 000 000 vppb синтез-газа, при температуре по меньшей мере 180°C и давлении по меньшей мере 1000 кПа с катализатором, как указано в данной выше, для получения углеводородов и, необязательно, оксигенатов углеводородов с помощью реакции синтеза Фишера-Тропша водорода с монооксидом углерода. Синтез-газ (синтгаз) может содержать в общей сложности по меньшей мере 200 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Предпочтительно синтез-газ содержит по меньшей мере 250 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Более предпочтительно, чтобы синтез-газ содержал по меньшей мере 500 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Как правило, синтез-газ содержит по меньшей ме-

ре 1000 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Предпочтительно, чтобы синтез-газ содержал не более 100000 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Более предпочтительно, чтобы синтез-газ содержал не более 20000 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Как правило, синтез-газ может содержать не более 10000 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Например, в одном варианте исполнения изобретения синтез-газ может содержать приблизительно 2000 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Однако в другом варианте осуществления синтез-газ может содержать приблизительно 5000 vppb N-содержащих загрязняющих веществ. Как правило, когда синтез-газ участвует в газо-жидкостном процессе, он содержит HCN и NH_3 в качестве N-содержащих загрязняющих веществ; когда речь идет о процессе переработки угля в жидкость, он содержит NH_3 и NO в качестве N-содержащих загрязняющих веществ.

Предпочтительно R в $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ представляет собой гидрокарбильную группу и/или оксигенированную гидрокарбильную группу. Более предпочтительно R в $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ представляет собой алкильную группу и/или спирт. Предпочтительно, x равен 1 или 2. В предпочтительном варианте осуществления изобретения $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ представляет собой дипропиламин ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$). Альтернативно, $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ может представлять собой диэтанолламин или метилдиэтанолламин.

Предпочтительно R^1 в $\text{R}^1\text{-CN}$ представляет собой гидрокарбильную группу. Более предпочтительно R^1 в $\text{R}^1\text{-CN}$ представляет собой алкильную группу. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения R^1 представляет собой метил.

Гетероциклические соединения могут включать кислородсодержащие группы. Примерами таких кислородсодержащих соединений и не кислородсодержащих соединений являются 4-пиперидиноацетофенон (гетероциклический с кислородом), 1,4-биперидин (гетероциклический, без кислорода), 1-пиперидинпропионитрил (моноциклический) и 3-пиперидино-1,2-пропандиол (моноциклический с кислородом). Альтернативно, процесс синтеза углеводородов может быть таким, как изложено в данном изобретении выше, за исключением того, что синтез-газ содержит не менее или менее 100 vppb N-содержащих загрязняющих веществ, как указано в данном изобретении выше.

В одном предпочтительном варианте исполнения изобретения катализатор может быть получен путем включения на стадии образования карбида обрабатывают активированный катализатор, содержащий подложку катализатора, поддерживающую кобальт с нулевой валентностью, газом, содержащим CO (предпочтительно при температуре T_1 , где T_1 составляет от 200 до 280°C), для превращения кобальта в карбид кобальта, в результате чего получают предшественник катализатора, содержащий карбид кобальта; а также на последующей стадии активации подвергают предшественника катализатора, содержащего карбид кобальта, обработке водородсодержащим газом (предпочтительно при температуре T_2 , где T_2 составляет по меньшей мере 300°C) для превращения карбида кобальта в металлический кобальт, тем самым активируя содержащий карбид кобальта предшественник катализатора и получая кобальтсодержащий катализатор синтеза углеводородов.

Предпочтительно процесс синтеза углеводородов представляет собой процесс Фишера-Тропша, предпочтительно трехфазный процесс Фишера-Тропша, более предпочтительно процесс Фишера-Тропша с суспензионным слоем для получения воскового продукта.

Парциальное давление воды в слое суспензии может достигать по меньшей мере 500 кПа, предпочтительно по меньшей мере 800 кПа. Общее молярное отношение H_2/CO в сырье может составлять от 1,4 до 2, предпочтительно приблизительно 1,5, альтернативно приблизительно 1,8. В альтернативном варианте парциальное давление воды в слое суспензии может быть ниже 500 кПа. Общее молярное отношение H_2/CO в сырье может составлять от 1,4 до 2, предпочтительно приблизительно 1,6. Процесс синтеза углеводородов может также включать стадию гидрообработки для превращения углеводородов и, возможно, их оксигенатов в жидкое топливо и/или другие химические вещества. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложены продукты, полученные в процессе синтеза углеводородов, как описано в данном изобретении выше. Катализатор, как описано в данном изобретении выше, может быть использован для улучшения стабильности активности или активности или производительности процесса синтеза углеводородов. Улучшение может быть по сравнению с катализатором, который не содержит титан и марганец. Титан и марганец, присутствующие в катализаторе, могут снизить дезактивацию катализатора во время синтеза углеводородов. Улучшенная стабильность активности, активность, C5+ продуктивность и пониженная дезактивация могут быть измерены после трех и/или более дней синтеза углеводородов. Титан и марганец, присутствующие в катализаторе, могут служить для снижения селективности метана и/или могут уменьшать растворение подложки во время синтеза углеводородов. Производительность C5+ представляет собой единицу массы углеводородов C5+ на единицу катализатора в единицу времени и является функцией скорости превращения CO и селективности катализатора в отношении углеводородов C5+.

Краткое описание чертежей

Теперь изобретение будет описано более подробно, только в качестве примера, со ссылкой на прилагаемые фигуры, на которых:

фиг. 1 представляет собой график, показывающий скорость FT для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 относительно примера 9;

фиг. 2 представляет собой график, показывающий селективность метана по сравнению с примерами 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 относительно примера 9;

фиг. 3 представляет собой график, показывающий кумулятивное растворение Al как функцию времени для Mn-модифицированного, Ti-модифицированного, MnTi-модифицированного, немодифицированного оксида алюминия, подложек Si-Al₂O₃ и MnSi-Al₂O₃;

фиг. 4 представляет собой график, показывающий скорость FT для примеров 33, 37, 38 RCR и 39 относительно примера 38 SR;

фиг. 5 представляет собой график, показывающий селективность CH₄ относительно примеров 33, 37, 38 RCR и 39 относительно примера 38 SR;

фиг. 6 представляет собой график, показывающий производительность C5 + по сравнению с примером 38 SR;

фиг. 7 представляет собой график, показывающий скорость FT относительно примеров 40, 41, 42, 44, 46, 47, 48, 49 и 50 относительно примеров 38 SR; а также

фиг. 8 представляет собой график, показывающий селективность CH₄ относительно примеров 40, 41, 42, 44, 46, 47, 48, 49 и 50 относительно примеров 38 SR.

Вышеизложенные и другие задачи, признаки и преимущества настоящего изобретения станут более очевидными из последующего описания некоторых вариантов исполнения настоящего изобретения посредством следующих неограничивающих примеров.

Примеры

Теперь настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие неограничивающие экспериментальные примеры.

Пример 1 (сравнительный) - 30 г Co/0,04 г Pt/100 г немодифицированного Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,04 г Pt/100 г носителя получали с использованием немодифицированной Al₂O₃ (Puralox с площадью поверхности 150 м²/г - в дальнейшем имеет название Puralox) подложки. На первой стадии пропитки Co(NO₃)₂·6H₂O (79,0 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0,026 г) растворяли в дистиллированной воде (100 г). Малеиновую кислоту в количестве приблизительно 0,03 моль/100 г носителя растворяли в этом растворе. Затем к этой смеси добавляли Puralox (100 г) и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки в табл. 1, чтобы получить сыпучий порошок.

Таблица 1

Профиль сушки для пропитанной подложки		
Температура (°C)	Давление (кПа)	Время (мин)
60	25	15
75	25	30
85	25	30
85	25-13	120
85	13-5	15
85	5	180

Затем сыпучий порошок прокаливали в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем со скоростью линейного нагревания от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч, используя GHSV Нм³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч.

Затем на второй стадии пропитки вышеуказанные стадии повторяли с использованием Co(NO₃)₂·6H₂O (56,8 г) и [Pt(NH₄)₄(NO₃)₂] (0,042 г), растворенных в воде (100 г). Предварительно прокаленный материал (100 г) добавляли к этой смеси и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки в табл. 1, чтобы получить сыпучий порошок. Сыпучий порошок затем снова прокаливали в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем со скоростью плавного нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч, используя GHSV 2,5 Нм³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч.

Пример 2 (сравнительный) - 30 г Co/0,04 г Pt/3,1 г Mn/100 г немодифицированного Al₂O₃ (Mn в качестве промотора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали так, как описано в примере 1.

В этом примере марганец был добавлен в качестве промотора катализатора. После второй стадии пропитки Mn(NO₃)₂·4H₂O (10,1 г) растворяли в воде (100 г) и добавляли к прокаленному материалу (100 г). Избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки в табл. 1, чтобы получить сыпучий порошок. Сыпучий порошок затем снова прокаливали в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем со скоростью плавного нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч, используя GHSV Нм³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч.

Пример 3 (сравнительный) - Ti-Al₂O₃ (Puralox) подложка (Ti в качестве модификатора).

Изопропоксид титана (IV) (17,2 г) добавляли к сухому этанолу (78,9 г) и оставляли перемешиваться

в течение 10 мин. Al_2O_3 (Puralox) (100 г) добавляли к этому раствору и оставляли перемешиваться еще на 10 мин. После этого этанол удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки в табл. 2, чтобы получить сыпучий порошок.

Таблица 2
Профиль сушки для Ti пропитанного Puralox материала

Давление (кПа)	Температура (°C)	Время (мин)
84,2	60	10
50	60	30
40	60	30
30	60	30
20	60	60
10	60	60
5	60	60

После этой стадии прокаливания в псевдоожиженном слое, материал подложки дополнительно прокаливали в муфельной печи до 550°C при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и при конечной выдержке в течение 5 ч. Полученная модифицированная подложка включала 2,6 г Ti/100 г Al_2O_3 . После стадии сушки модифицированную подложку прокаливали в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем с GHSV 2,5 $\text{Нм}^3/\text{кг}$ подложка/ч, используя воздух в качестве газа для прокаливания, используя скорость нагрева от $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 425°C без стадии выдержки при этой температуре. После этой стадии прокаливания в псевдоожиженном слое материал носителя дополнительно прокаливали в муфельной печи до 550°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и конечным временем выдержки 5 ч. Полученный модифицированный носитель содержал 2,6 г Ti/100 г Al_2O_3 .

Пример 4 (сравнительный) - $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox) подложка (Mn в качестве модификатора).

Тетрагидрат ацетата марганца (II) (13,8 г) растворяли в воде (80-100 г) и перемешивали в течение 10 мин. Al_2O_3 (Puralox) (100 г) добавляли к этому раствору и перемешивали еще 10 мин. После этого воду удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки в табл. 3, чтобы получить сыпучий порошок.

Таблица 3
Профиль сушки для Mn пропитанного Puralox материала

Давление (кПа)	Температура (°C)	Время (мин)
10	85	60
5	85	180

После стадии сушки модифицированный носитель прокаливали в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем с GHSV 2,5 $\text{Нм}^3/\text{час}/\text{кг}$ подложки, используя воздух в качестве газа для прокаливания, используя скорость нагрева от $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 425°C без стадии выдержки при этой температуре. После этой стадии прокаливания в псевдоожиженном слое соответствующий материал подложки подвергали дальнейшему прокаливанию в муфельной печи до 550°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и конечным временем выдержки 5 ч. Полученная модифицированная подложка содержала 3,1 г Mn/100 г Al_2O_3 .

Пример 5 (сравнительный) - $\text{MnTi-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox) подложка (Mn и Ti в качестве модификаторов).

Носитель $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$, полученный из примера 3, пропитывали тетрагидратом ацетата марганца (II), как описано в примере 4. Полученная модифицированная подложка содержала 2,6 г Ti/3,1 г Mn/100 г Al_2O_3 .

Пример 6 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали, как описано в примере 1, однако использовали носитель $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$, как описано в примере 3.

Пример 7 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ (Mn в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г носителя получали, как описано в примере 1. Однако во время получения катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Использовали подложку $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$, как описано в примере 4.

Пример 8 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г $\text{MnTi-Al}_2\text{O}_3$ (Ti и Mn в качестве модификаторов).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г носителя получали, как описано в примере 1. Однако во время получения катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Использовали подложку $\text{MnTi-Al}_2\text{O}_3$, как описано в примере 5.

Пример 9 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ (Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г подложки получали, как описано в примере 2, однако, использовали подложку $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$, как описано в примере 3.

Пример 10 (сравнительный) - 30 г Co/0,04 г Pt/100 г Si-Al₂O₃ (Si в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,04 г Pt/100 г подложки получали, как описано в примере 1. Однако использовали 2,1 г Si/100 г Al₂O₃ подложку, используя TEOS (тетраэтоксисилан) в качестве исходного материала для модификации подложки, как описано в US 6638889.

Пример 11 (сравнительный) - 30 г Co/0,04 г Pt/3,1 г Mn/100 г Si-Al₂O₃ (Si в качестве модификатора и Mn в качестве промотора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали так, как описано в примере 10. Однако во время второй стадии пропитки, Co(NO₃)₂·6H₂O (56,8 г), [Pt(NH₄)₄(NO₃)₂] (0,042 г) и Mn(NO₃)₂·4H₂O (11,6 г) растворяли в воде (100 г) и добавляли прокаленный материал, полученный на первой стадии пропитки (100 г).

Пример 12 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 1, однако, во время получения катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Ti-Al₂O₃ использовали и получали так, как описано в примере 3.

Пример 13 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали так, как описано в примере 12. Однако 5 г Ti/100 г Al₂O₃ подложку использовали и получали так, как описано в примере 3.

Пример 14 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали так, как описано в примере 12. Однако 10 г Ti/100 г Al₂O₃ подложку использовали и получали так, как описано в примере 3.

Пример 15 - восстановление.

Прокаленные предшественники катализатора восстанавливали перед синтезом Фишера-Тропша, используя чистый H₂, протекающий при 2,0 Нм³/кг катализатора/час при атмосферном давлении. Использовался следующий профиль нагревания: выдерживание от 1°C/мин до 110°C в течение 3 ч с последующим выдерживанием от 1°C/мин до 425°C в течение 10 ч. Восстановленный катализатор охлаждали до комнатной температуры и суспендировали в расплавленном воске и загружали в CSTR в атмосфере инертного газа (аргон или азот).

Пример 16 - синтез Фишера-Тропша.

Активированные и защищенные воском катализаторы, как описано в примере 15, были испытаны на их производительность в суспензионной фазе FTS в лабораторном микросуспензионном CSTR при температуре реактора 230°C и давлении реактора приблизительно 2200 кПа, в течение которых смесь исходных газов чистого H₂ и CO и Ag использовалась с содержанием Ag ~ 5% и общим молярным отношением подачи H₂/CO приблизительно 1,8. Этот реактор нагревали электрическим током и использовали достаточно высокие скорости мешалки, чтобы устранить любые ограничения массообмена газ-жидкость. Объемная скорость подачи газа была изменена таким образом, что конверсия синтез-газа составляла приблизительно 78±1%. Парциальное давление воды составляло приблизительно 1000 кПа.

Обсуждение.

Фиг. 1 показывает процентную разницу в скорости FT для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 относительно примера 9 и может быть рассчитана как (скорость FT примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 или 33 - скорость FT примера 9)/скорость FT примера 9. Как видно, пример 2 (Co/3,1 г Mn/100 г немодифицированного Al₂O₃) демонстрирует, что добавление марганца в качестве промотора катализатора не улучшило стабильность активности катализатора по сравнению с примером 1 (немодифицированный образец катализатора без промотора), со временем в режиме онлайн. Эта тенденция также наблюдалась при сравнении катализаторов, содержащих Si-модифицированный носитель Al₂O₃, промотированный марганцем как в примере 11 (Co/3,1 г Mn/100 г Si-Al₂O₃) с примером 10 (Co/100 г Si-Al₂O₃). Пример 9 (Co/3,1 г Mn/100 г Ti-Al₂O₃) показал дезактивацию исходного катализатора, однако, через пять дней в режиме on-line производительность катализатора стабилизировалась и оставалась стабильной в течение 50 дней.

Пример 6 (Co/100 г Ti-Al₂O₃) и пример 7 (Co/100 г Mn-Al₂O₃) показали, что титан и марганец в качестве подложки Al₂O₃, соответственно, в качестве модификатора, привели к повышению активности и стабильности активности по сравнению с примером 1, немодифицированным образцом катализатора без промотора.

Обращаясь к примеру 7, этот пример показал черный воск, который указывает на распад катализатора. Это не наблюдалось для катализаторов, содержащих комбинацию модификаций подложки из титана и марганца (пример 8, Co/100 г MnTi-Al₂O₃).

Катализаторы, содержащие комбинацию титана и марганца, либо марганец, добавленный в качестве носителя в качестве модификатора (пример 8), либо промотор катализатора (пример 9), показали значительное повышение активности и стабильности активности по сравнению с примерами 1, 2, 6, 7, 10 и 11.

Процентная разница в селективности метана по примерам 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 относительно приме-

ра 9 показана в фиг. 2 и может быть рассчитана как (% селективности CH_4 относительно примеров 1, 2, 6- 8, 10, 11 или 33% селективности CH_4 примера 9)/% селективности CH_4 примера 9. Как видно, примеры 8 и 9, содержащие комбинацию Mn/Ti, показали более низкую селективность метана по сравнению с остальными протестированными образцами катализаторов с течением времени. Пример 7, содержащий Mn-модифицированный Al_2O_3 , показал начальную низкую селективность по метану, которая увеличилась до селективности по метану, наблюдаемой для примера 6, содержащему Ti-модифицированный носитель Al_2O_3 .

В приведенной ниже табл. 4 показана производительность FT относительно примеров 12-14 относительно начальных активностей. Эти образцы были получены с использованием Ti-модифицированного Al_2O_3 с различными уровнями модификации Ti. Как можно видеть, увеличение содержания Ti с 2,6 г Ti/100 г Al_2O_3 до 10 г Ti/100 г Al_2O_3 не привело к относительному улучшению стабильности активности катализаторов по сравнению с примером 12. Катализаторы, содержащие более высокие загрузки Ti, привели к снижению стабильности активности во времени.

Таблица 4
Относительная скорость FT¹ относительно примеров 12-14, протестированных в условиях, как описано в примере 16

Время в потоке, дней	Пример 12, (2,6 г Ti/100 г Al_2O_3)	Пример 13, (5 г Ti- Al_2O_3)	Пример 14, (10 г Ti- Al_2O_3)
1	1	1	1
19	0,53	0,38	0,37

¹ Относительно начальной скорости FT ((CO+CO₂) мкмоль/CO/гс)) и ошибка составляет 5% например $1 \pm 0,05$.

Пример 17 - синтез Фишера-Тропша.

Активированные и защищенные воском катализаторы, как описано в примере 15, относительно примеров 8 и 9, были испытаны на их производительность в суспензионной фазе FTS в лабораторном микросуспензионном CSTR при температуре реактора 230°C и давлении реактора приблизительно 1900 кПа, в течение которых использовалась чистая смесь исходных газов H₂, CO и Ar с содержанием Ar 10% и мольным отношением общего сырья H₂/CO ~ 1,5.

Этот реактор нагревали электрическим током и использовали достаточно высокие скорости мешалки, чтобы устранить любые ограничения массообмена газ-жидкость. Объемная скорость подачи газа была изменена таким образом, что конверсия синтез-газа составляла приблизительно 72±1%. Парциальное давление воды составляло приблизительно 600 кПа. Примеры 8 и 9 были испытаны в условиях, описанных в примере 17. Как видно из табл. 5, пример 8, содержащий модификацию подложки MnTi, и пример 9 (содержащий Mn в качестве промотора и Ti в качестве подложки в качестве модификатора) показали сопоставимые относительные значения. Активность FT и селективность метана во времени, показывали положительный эффект от комбинации MnTi и добавление Mn в качестве промотора катализатора или подложки в качестве модификатора в условиях FT.

Таблица 5
Производительность FT относительно примеров 8 и 9 со временем в режиме on-line в условиях, как описано в примере 17

Время в потоке, дней	Относительная FT скорость ¹	Относительная CH_4 селективность ²
Пример 8, Co/MnTi- Al_2O_3		
1	1	1
9	0,8	0,88
30	0,71	0,86
Пример 9, CoMn/Ti- Al_2O_3		
1	1	1
8	0,78	0,89
30	0,67	0,84

¹ Относительно начальной скорости FT ((CO+CO₂) мкмоль/CO/гс)) и ошибка составляет 5%, например $1 \pm 0,05$.

² Отклонения селективности % CH_4 относительно дня 1; C% исключая образование CO₂ и ошибка составляет 0,3 процентных точек, например $5,8 \pm 0,3$.

Пример 18 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Mn- Al_2O_3 .

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 1. Однако во время получения катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ подложку, как описано в примере 4. Однако полученная модифицированная подложка состояла из 2,1 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 19 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Mn-Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 1. Однако во время получения катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ подложку, как описано в примере 4. Однако полученная модифицированная подложка состояла из 7,5 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 20 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Mn-Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 1. Однако во время получения катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ подложку, как описано в примере 4. Однако полученная модифицированная подложка состояла из 10 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 21 - синтез Фишера-Тропша.

Активированные и защищенные воском катализаторы, как описано в примере 15, для примеров 18-20 были испытаны на их эффективность в суспензионной фазе FTS в лабораторной микросуспензионной CSTR. Давление повысили до 1800 кПа, а температуру до 230°C, где после синтеза был введен.

Синтез-исходный газ состоял из водорода, монооксида углерода и содержал 10% аргона в качестве внутреннего стандарта с общим молярным соотношением H₂/CO к исходному материалу ~ 1,6. Этот реактор нагревали электрическим током и использовали достаточно высокие скорости мешалки, чтобы устранить любые ограничения массообмена газ-жидкость. Конверсию% H₂+CO поддерживали на уровне 60%±2, контролируя поток подачи с помощью контроллеров массового расхода Брукса. Парциальное давление воды составляло приблизительно 500 кПа. Табл. 6 показывает относительную производительность FT относительно примеров 18-20. Эти образцы были получены с использованием Mn-модифицированного Al₂O₃ с различными уровнями модификации Mn. Не наблюдалось положительного эффекта при увеличении содержания Mn с 2,1 г Mn/100 г Al₂O₃ до 10 г Mn/100 г Al₂O₃. Увеличение уровней Mn привело к значительному колебанию (уменьшению) скоростей FT со временем в потоке.

Таблица 6

Относительная скорость FT¹ относительно примеров 18-20, протестированных в условиях как описано в примере 21

Время в режиме on-line	Пример 18, (2,1 г Mn/100 г Al ₂ O ₃)	Пример 19, (7,5 г Mn/100 г Al ₂ O ₃)	Пример 20, (10 г Mn/100 г Al ₂ O ₃)
1	1	1	1
5	0.94	0.72	0.45

¹ Относительно начальной скорости FT ((CO+CO₂) мкмоль/CO/гс)) и ошибка составляет 5% например 1±0,05.

Пример 22 (сравнительный) - MnSi-Al₂O₃ (Puralox) подложка.

Si-Al₂O₃ подложку, как описано в примере 10, пропитывали тетрагидратом ацетата марганца (II), как описано в примере 4. Полученная модифицированная подложка состояла из 3 г Mn/100 г Si-Al₂O₃.

Пример 23 (сравнительный) - MnSi-Al₂O₃ (Puralox) подложка.

Si-Al₂O₃ подложку, как описано в примере 10, пропитывали тетрагидратом ацетата марганца, как описано в примере 4. Полученная модифицированная подложка состояла из 5 г Mn/100 г Si-Al₂O₃.

Пример 24 (измерения проводимости).

Оксид алюминия растворяется в водной среде при низких значениях pH. Растворение оксида алюминия приводит к образованию ионов алюминия. По мере того, как все больше и больше оксида алюминия растворяется, концентрация алюминия увеличивается со временем. По увеличению количества алюминия со временем следили за проводимостью при постоянном pH, равном 2. pH поддерживали постоянным путем автоматического добавления 10%-ного раствора азотной кислоты. Результаты приведены на фиг. 3 для модифицированного и немодифицированного Al₂O₃.

Модифицированные подложки Al₂O₃, модифицированные Ti (пример 3), Mn (пример 4) и Si, демонстрировали очень сходное поведение по растворению Al во времени. Модификация MnSi Al₂O₃ (пример 22) привела к уменьшению растворения Al. Однако дальнейшее увеличение загрузки Mn (пример 23) сводило на нет подавление растворения Al и приводило к поведению растворения Al, аналогичному Si-модифицированной подложке Al₂O₃. Удивительно, что можно видеть, что по сравнению с MnTi-модифицированной подложкой (пример 5) Al-растворение было значительно подавлено по сравнению с MnSi-модифицированным Al₂O₃ (пример 22).

Пример 25 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г (2,6 г Ti/100 г Al₂O₃) (Co-гидролиз, Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора), C4639.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г (2,6 г Ti/100 г Al₂O₃) обычно так, как описано в примере 9, однако подложка Al₂O₃, использованная в примере 9, была заменена титансодержащей подложкой, которая была приготовлена путем совместного гидролиза 2-этилгексоксида титана (IV) и Al-гексанолата, как описано в примере 37 WO 2014020507.

Пример 26 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г (2,6 г Ti/100 г Al₂O₃) (прокаленный PURAL 200™ в качестве подложки, пропитанный суспензией Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора), C4685.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г (2,6 г Ti/100 г Al₂O₃) как описано в примере 9, однако, Puralox, использованный в примере 9, заменяли на прокаленный PURAL 200™ с диаметром пор, аналогичным диаметру пор подложки примера 25 и площадью поверхности приблизительно 90 м²/г.

Пример 27 - восстановление и синтез Фишера-Тропша (FTS).

Прокаленные предшественники катализаторов примеров 25 и 26 восстанавливают и суспендируют в расплавленный воск, как описано в примере 15. Характеристики FTS для активированных и защищенных воском катализаторов примеров 25 и 26 оценивают в реакторе с неподвижным слоем при 230°C и давлении в реакторе приблизительно 1600 кПа с использованием смеси подаваемого газа с молярным отношением H₂/CO на входе приблизительно 1,6. Объемная скорость подачи газа была изменена таким образом, что конверсия синтез-газа составляла ~ 62-65%.

Обсуждение.

Табл. 7 показывает, что аналогичные результаты работы катализатора FTS были получены при сравнении образца катализатора Co/Pt/Mn/Ti-Al₂O₃, полученного путем совместного гидролиза Ti-модифицированной подложки (пример 25), с примером 26 (пропитка Ti суспензией), демонстрируя, что совместный гидролиз Ti-модифицированной подложки является альтернативой суспензионной пропитке титана на оксиде алюминия.

Таблица 7
Производительность FT относительно примеров 25 и 26
в условиях как описано, в примере 27

CH ₄ селективность ¹			
Время в режиме on-line	Пример 25, C4639 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃ с со-гидролизом	Пример 26, C4685 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃ с пропиткой суспензией	% разница в абсолютной селективности CH ₄ Примеров 25 и 26 ³
1	1,00	1,00	0,06
2	1,00	1,02	0,03
3	1,01	1,01	0,07
7	1,05		
Относительная скорость FT ⁴			% разница в абсолютных скоростях FT Примеров 25 и 26 ⁵
1	1,00	1,00	0,14
2	0,97	0,97	0,15
3	0,93	0,94	0,13
7	0,88		

¹ C% за исключением образования CO₂.

² Колебания %CH₄ селективности относительно дня 1.

³ % разница CH₄ селективности (sel) примеров 25 и Ex. 26 = (%CH₄ sel примера 25 - %CH₄ sel примера 26)/%CH₄ sel примера 26.

⁴ Относительно начальной скорости FT ((CO+CO₂) мкмоль/CO/гс)).

⁵ % разница скоростей FT примеров 25 26 = (FT скорость примера 25 - FT скорость примера 26)/FT скорость примера 26.

Пример 28: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/5 г Ni/100 г (2,6 г Ti/100 г (Ti в качестве модификатора и Ni в качестве промотора), C4140.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11,9 г), $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (0,0075 г) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,9 г) растворяли в воде (13 мл для Co, 2 мл для Pt, 2 мл для Ni). pH раствора регулировали до 2,3 с использованием разбавленной азотной кислоты. Добавляли 15 г Ti-модифицированной Puralox подложки, как описано в примере 3, и избыток воды удаляли при пониженном давлении с использованием профиля сушки, приведенного в табл. 8, с получением сыпучего порошка.

Таблица 8

Профиль сушки		
Давление (кПа)	Температура (°C)	Время (мин)
Атмосферное	60	10
28	60	30
28	75	90
28	85	60
5	85	60

20 г сыпучего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха 1000 мл/мин и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч. Вышеуказанные этапы повторяли на второй стадии пропитки, растворяя $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,8 г), $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 г) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2 г) в воде (9 мл для Co, 2 мл для Pt, 3 мл для Ni). Предварительно прокаленный материал (первая стадия пропитки) (12 г) добавляли к смеси и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 8. 15 г свободнотекущего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха 750 мл/мин и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Пример 29: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2,6 г Ti/100 г Al_2O_3) (Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора - аналогично примеру 9, но с меньшими количествами и другим профилем сушки), C4144.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13,3 г) и $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (0,0075 г) растворяли в воде (13 мл для Co, 3 мл для Pt). pH раствора доводили до 2,3 с использованием разбавленной азотной кислоты. Добавляли 15 г Ti-модифицированной подложки Puralox, как указано в примере 3, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 9, чтобы получить сыпучий порошок.

Таблица 9

Профиль высушивания		
Давление (кПа)	Температура (°C)	Время (мин)
Atmospheric	60	10
28	60	30
25	75	30
25	85	30
25 – 13	85	120 градиент
13 – 5	85	15 градиент
5	85	180

20 г сыпучего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха 1000 мл/мин и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч. На второй стадии пропитки вышеуказанные стадии повторяли, используя $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,75 г) и $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 г) а также $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,4 г), растворяя его в воде (10 мл для Co, 2 мл для Pt, 3 мл для Mn). 12 г кальцинированного материала первой стадии пропитки добавляли к смеси и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 9, чтобы получить сыпучий порошок. 15 г сыпучего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха 750 мл/мин и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Пример 30 - восстановление и синтез Фишера-Тропша (FTS).

Прокаленные предшественники катализаторов примеров 28 и 29 восстанавливали и суспендировали в расплавленный воск, как описано в примере 15. Характеристики FTS активированных и защищенных воском катализаторов из примеров 28 и 29 оценивают в реакторе с неподвижным слоем при 230°C, как указано в примере 27.

Обсуждение.

Известно, что никель можно использовать в качестве промотора стабильности активности [Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 4140-4148 и US 8,143,186]. Однако добавление Ni в качестве промотора в катализатор Co/Pt/Ti- Al_2O_3 FTS не продемонстрировало тех же характеристик катализатора Co FTS, что и при использовании Mn в качестве промотора. Mn в качестве промотора приводил к более низкой селективности по метану с более высокой активностью по сравнению с Ni в качестве промотора. Табл. 10 иллюстрирует степень дезактивации катализаторов, как указано в примере 28 и примере 29, относительно их

начальной активности, а также колебания селективности в отношении метана, полученного на катализаторах, приготовленных в примерах 28 и 29 и активированных и протестированных, как найдено в примере 30 относительно его начальной селективности по метану.

Таблица 10
Производительность FTS относительно примера 28 (Co/Pt/Ni//Ti-Al₂O₃) и примера 29 (Co/Pt/Mn/Ti-Al₂O₃) со временем в режиме on-line в условиях, как описано в примере 30

CH ₄ селективность ¹			
Время в режиме on-line	Пример 28, C4140 ² Co/Pt/Ni/Ti-Al ₂ O ₃	Пример 29, C4144 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃	% разница в абсолютной CH ₄ селективности Примеров 28 и Ex. 29 ³
1	1,00	1,00	0,78
3	0,94	1,03	0,64
5	0,93	1,04	0,59
10		1,04	
Относительная скорость FT ⁴			% разница в абсолютных FT скоростях Примеров 28 и Примеров 29 ⁵
1	1,00	1,00	-0,27
3	1,10	0,93	-0,14
5	1,17	0,92	-0,08
10		0,88	

¹ C% за исключением образования CO₂.

² Колебание %CH₄ селективности относительно дня 1.

³ % разница CH₄ селективности (sel) примеров 28 и 29 = (%CH₄ sel примера 28 - %CH₄ sel примера 29)/%CH₄ sel примера 29.

⁴ Относительно начальной FT rate ((CO+CO₂) мкмоль/CO/гс)).

⁵ % разница в FT скоростях примеров 28 и 29 = (FT скорость примера 28 - FT скорость примера 29)/FT скорость примера 29.

Пример 31: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2,6 г Ti/100 г Al₂O₃) с Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора, используя метод гидротермального осаждения (HDM), C4585.

Co(NO₃)₂·6H₂O (37,2 г), (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (0,07 г), Mn(NO₃)₂·4H₂O (7,06 г) и малеиновую кислоту (1,25 г) растворяли в 75 мл воды. Гидроксид кобальта (3 г) добавляли к раствору нитрата, после добавления 50 г Ti-модифицированной подложки Ruralox, как описано в примере 3. Дополнительные 3 г Co(OH)₂ добавляли к суспензии и перемешивали при 95°C в роторном испарителе при 65 об/мин. Добавляли еще 3 г Co(OH)₂ до тех пор, пока не было достигнуто желаемое содержание 11,8 г. Смесь перемешивали до полного поглощения Co(OH)₂ (в течение приблизительно 3 ч). Избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 11, чтобы получить сыпучий порошок, и прокаливали при 250°C со скоростью нагрева 1°C/мин на воздухе (2500 мл/мин/гкат) в течение 6 ч.

Таблица 11

Профиль сушки		
Давление (кПа)	Температура (°C)	Время (мин)
50 – 13	95	180
5	100	120

Прокаленный предшествующий катализатора восстанавливали и суспендировали в расплавленном воске, как описано в примере 15. Катализатор был испытан на его производительность в суспензионной фазе FTS в лабораторной микросуспензии CSTR.

Как можно увидеть из табл. 12, пример 31, полученный с использованием HDM, показал более низкую селективность по метану и более высокую активность по сравнению с абсолютной селективностью

по CH_4 и скоростями реакции примера 9 (способ пропитки суспензии нитрата кобальта). Колебание селективности метана в примере 31 немного больше, чем в примере 9, но дезактивация по отношению к 1-му дню в течение времени в примере 31 и примере 9 сравнимы.

Таблица 12

Производительность FTS относительно примера 31 ($\text{Co/Pt/Mn/Ti-Al}_2\text{O}_3$ - получен с использованием HDM) в режиме времени on-line в условиях, как описано в примере 17)

CH ₄ селективность ¹			
Время в режиме on-line	Пример 31, C4585 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃ (HDM)	Пример 9, C2155 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃	% разница в абсолютной CH ₄ селективности
	Al ₂ O ₃ (HDM)	Al ₂ O ₃	Примеров 31 и 9 ³
1	1,00	1,00	-0,15
17	0,85	0,89	-0,19
31	0,76	0,86	-0,26
Относительная скорость FT ⁴			% разница в абсолютной FT скорости Примеров 31 и 9 ⁵
1	1,00	1,00	0,21
17	0,66	0,70	0,15
31	0,66	0,70	0,15

¹ C% за исключением образования CO₂.

² Колебания %CH₄ селективности относительно дня 1.

³ % разница CH₄ селективности (sel) между C4585 и C2155 = (% CH₄ sel и C4585 - % CH₄ sel и C2155)/% CH₄ sel и C2155.

⁴ Относительно начальной FT скорости ((CO+CO₂)/мкмоль/CO/гс)).

⁵ % разница FT скорости между C4585 и C2155 = (FT скорость C4585 - FT скорость C2155)/FT скорость C2155.

Пример 32: (сравнительный) - MnTi-SiO₂ (Mn и Ti в качестве подложки в качестве модификаторов нп кремнеземной подложке) - (FSQ-15).

Изопропоксид титана (IV) (17,2 г) добавляли к сухому этанолу (78,9 г) и оставляли перемешиваться в течение 10 мин. К этому раствору добавляли аморфный, предварительно сформированный силикагель (100 г), CARiACT Q-15 (средний диаметр пор 15 нм), полученный от Fuji Silysia Chemical LTD, и оставляли перемешиваться в течение еще 10 мин. Этанол удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 2, чтобы получить сыпучий порошок.

Тетрагидрат ацетата марганца (II) (13,8 г Mn(Ac)₂·4H₂O для загрузки 3,1 г Mn) растворяли в воде (80-100 г) и оставляли перемешиваться в течение 10 мин. Свободно текучий порошок, полученный из модифицированного Ti(OPr)₄ диоксида кремния (100 г), добавляли к этому раствору и оставляли перемешиваться в течение еще 10 мин. Воду удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 3, чтобы получить сыпучий порошок. После стадии сушки модифицированный носитель прокаливали в псевдооживленном слое с GHSV 2,5 Нм³/кг подложки/час, используя воздух в качестве газа для прокаливания со скоростью нагрева от 1°C/мин до 425°C. Материал носителя дополнительно прокаливали в муфельной печи до 500-550°C при скорости нагрева 5°C/мин и времени окончательно выдерживания 5 ч. Полученная модифицированная подложка содержала 3,1 г Mn/2,6 г Ti/100 г SiO₂.

Пример 33: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г (3,1 г Mn/2,6 г Ti/100 г SiO₂) (Mn и Ti в качестве подложки в качестве модификаторов), (FSQ-15), C4859.

На первой стадии пропитки, Co(NO₃)₂·6H₂O (39,5 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0,025 г) растворяли в воде (50 г). PH раствора доводили до 2,3 с использованием разбавленной азотной кислоты. К смеси добавляли MnTi-SiO₂ (50 г) подложку, описанную в примере 32, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 1, чтобы получить сыпучий порошок. Сыпучий порошок прокаливали в кальцинаторе с псевдооживленным слоем со скоростью линейного нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч с использованием GHSV 2,5 Нм³/кг (Co(NO₃)₂·6H₂O)/ч. На второй стадии пропитки, Co(NO₃)₂·6H₂O (28,4 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0,04 г) растворяли в воде (50 г). PH раствора доводили до 2,3 с использованием разбавленной азотной кислоты. Прокаленный материал пер-

вой стадии пропитки (50 г) затем добавляли к этой смеси и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки в табл. 1, чтобы получить сыпучий порошок. Сыпучий порошок прокачивали в кальцинаторе с псевдоожиженным слоем со скоростью линейного нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч с использованием GHSV 2,5 Нм³/кг (Co(NO₃)₂·6H₂O)/ч.

Прокаленный каталитический материал восстанавливали и суспендировали в расплавленный воск, как описано в примере 15. Катализатор был испытан на его суспензионную фазу FTS в лабораторной микросуспензии CSTR, как описано в примере 17.

Обсуждение.

Как указано в данном изобретении выше, фиг. 1 показывает разницу в скорости FT для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 относительно примера 9. Комбинация Mn/Ti на кремнеземной подложке (пример 33) также продемонстрировала значительное повышение активности по сравнению со сравнительными примерами, которые не включают комбинацию Mn/Ti. Как указано в данном изобретении выше, фиг. 2 показывает разницу в процентной селективности метана для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 по сравнению с примером 9. Пример 33, содержащий комбинацию Mn/Ti на кремнеземной подложке, продемонстрировал самую низкую селективность по метану во времени по сравнению с остальными протестированными образцами катализаторов.

Пример 34: (сравнительный) - MnTi-SiO₂ (FSQ-6).

Модифицированную полочку с композицией 3,1 г Mn/2,6 г Ti/100 г SiO₂ получали так, как описано в примере 32, однако, подложку заменяли CARiACT Q-6 со средним диаметром пор 6 нм.

Пример 35: (сравнительный) - MnTi-SiO₂ (FSQ-30).

Модифицированную полочку с композицией 3,1 г Mn/2,6 г Ti/100 г SiO₂ получали так, как описано в примере 32, однако, подложку заменяли CARiACT Q-30 со средним диаметром пор 30 нм.

Пример 36: (сравнительный) - MnTi-SiO₂ (FSQ-50).

Модифицированную полочку с композицией 3,1 г Mn/2,6 г Ti/100 г SiO₂ получали так, как описано в примере 32, однако, подложку заменяли CARiACT Q-50 со средним диаметром пор 50 нм.

Пример 37: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г MnTi-SiO₂ (FSQ-6), C4881.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 33, однако, использовали MnTi-SiO₂ (FSQ-6) подложку, как описано в примере 34.

Пример 38: (в соответствии с данным изобретением) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г MnTi-SiO₂ (FSQ-30), C4812.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 33, однако, использовали MnTi-SiO₂ (FSQ-30) подложку, как описано в примере 35.

Пример 39: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г MnTi-SiO₂ (FSQ-50), C4860.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали так, как описано в примере 33, однако, использовали MnTi-SiO₂ (FSQ-50) подложку, как описано в примере 36.

Пример 40: (в соответствии с данным изобретением) - 30 г Co/0,075 г Pt/2,5 г MAc/100 г MnTi-SiO₂ (FSQ-30), C4987.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г MnTi-SiO₂ (FSQ-30) подложки получали так, как описано в примере 38, однако, к раствору добавляли малеиновую кислоту (MAc) (1,25 г) во время первой стадии пропитки.

Пример 41: (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г SiO₂ (FSQ-30), C4408 (немодифицированный SiO₂).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/100 г подложки получали следующим образом, используя FSQ-30 в качестве подложки.

Co(NO₃)₂·6H₂O (11,8 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0,0075 г) растворяли в дистиллированной воде (15 мл для Co, 2 мл для Pt). К этой смеси добавляли FSQ-30 кремнезем (15 г) и избыток воды удаляли при пониженном давлении с использованием профиля сушки, приведенного в табл. 13, с получением свободно текучего порошка.

Таблица 13

Профиль сушки

Температура (°C)	Давление (кПа)	Время (мин)
60	Вакуум отсутствует	10
60	28	30
75	28	90
85	28	60
85	5	180

17 г свободнотекущего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха 700 мл/мин ($GHSV = 2500 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Вышеуказанные этапы повторяли на второй стадии пропитки, растворяя $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,8 г) и $(\text{NH}_3)_4\text{Pt(NO}_3)_2$ (0,0098 г) в воде (12 мл для Co, 2 мл для Pt). Предварительно прокаленный (первая стадия пропитки) материал (12 г) добавляли к смеси, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 13. 15 г свободнотекущего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха расход 680 мл/мин ($GHSV = 2,700 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Пример 42 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/3,1 г Mn/100 г SiO_2 (FSQ-30), C4404, (Mn в качестве промотора).

$\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9,4 г), $(\text{NH}_4)_3\text{Pt(NO}_3)_2$ (0,006 г) и $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,7 г) растворяли в дистиллированной воде (10 мл для Co, 1 мл для Pt и 2 мл для Mn). К этой смеси добавляли немодифицированный диоксид кремния FSQ-30 (12 г) и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 13, с получением сыпучего порошка. 15 г сыпучего образца прокаливали в вертикальной печи с расходом воздуха 620 мл/мин ($GHSV = 2,500 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

($GHSV = 2.700 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорость нагрева 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Вышеуказанные этапы повторяли на второй стадии пропитки путем растворения $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,7 г) и $(\text{NH}_3)_4\text{Pt(NO}_3)_2$ (0,0081 г) в воде (10 мл для Co, 1 мл для Pt). Предварительно прокаленный (первая стадия пропитки) материал (10 г) добавляли к смеси и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 13. 11 г свободнотекущего образца прокаливали в вертикальной печи с использованием потока воздуха 500 мл/мин ($GHSV = 2,700 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Пример 43 (сравнительный) - 3,1 г Mn/100 г SiO_2 (FSQ-30) (Mn в качестве подложки в качестве модификатора).

Модифицированную марганцем подложку в примере 4, однако, использовали кремнезем (FSQ-30) (100 г) в качестве подложки. Полученная модифицированная подложка содержала 3,1 г Mn/100 г SiO_2 .

Пример 44 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/2,5 г MAc/100 г Mn- SiO_2 (FSQ-30), C4998 (Mn в качестве подложки в качестве модификатора и MAc).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0,075 г Pt/2,5 г MAc/100 г подложки получали так, как описано в примере 40, однако, использовали Mn- SiO_2 (50 г) модифицированную подложку, как описано в примере 43.

Пример 45 (сравнительный) - 2,6 г Ti/100 г SiO_2 (FSQ-30), (Ti в качестве подложки в качестве модификатора).

Модифицированную титаном подложку получали так, как описано в примере 3, однако, в качестве подложки использовали FSQ-30 кремнезем (100 г). Полученная модифицированная подложка содержала 2,6 г Ti/100 г SiO_2 .

Пример 46 (сравнительный) - 30 г Co/0,075 г Pt/100 г Ti- SiO_2 (FSQ-30), C4410.

$\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11,8 г) и $(\text{NH}_4)_3\text{Pt(NO}_3)_2$ (0,0075 г) растворяли в воде (15 мл для Co, 2 мл для Pt). К смеси добавляли Ti- SiO_2 (15 г) подложку, как описано в примере 45, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 13, чтобы получить сыпучий порошок. 17 г сыпучего образца прокаливали в вертикальной печи с расходом воздуха 700 мл/мин ($GHSV = 2,500 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Вышеуказанные этапы повторяли на второй стадии пропитки путем растворения $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,8 г) и $(\text{NH}_3)_4\text{Pt(NO}_3)_2$ (0,0098 г) в воде (12 мл для Co, 2 мл для Pt). Предварительно прокаленный (первая стадия пропитки) материал (12 г) добавляли к смеси, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки, приведенный в табл. 13. 15 г свободнотекущего образца прокаливали в

вертикальной печи с использованием потока воздуха 680 мл/мин ($GHSV = 2,700 \text{ Нм}^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O/ч}$) и скорости нагрева от 1°C/мин до 250°C со временем выдержки 6 ч.

Пример 47 (сравнительный) - 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/2,5 \text{ г MAc}/100 \text{ г Ti-SiO}_2$ (FSQ-30), C4997.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/2,5 \text{ г MAc}/100 \text{ г}$ подложки получали так, как описано в примере 40, однако, использовали Ti-модифицированную подложку из кремнезема, как описано в примере 45.

Пример 48 (в соответствии с данным изобретением) - 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/2,5 \text{ г MAc}/3,1 \text{ г Mn}/100 \text{ г Ti-SiO}_2$ (FSQ-30), C4991 (Mn в качестве промотора при первой пропитке).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/2,5 \text{ г MAc}/100 \text{ г Ti-SiO}_2$ (FSQ-30) получали так, как описано в примере 47, однако, в данном примере марганец добавляли в качестве промотора катализатора на первом этапе пропитки перед регулированием pH путем растворения $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7,1 г) в воде (100 г).

Пример 49 (в соответствии с данным изобретением) - 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/2,5 \text{ г MAc}/3,1 \text{ г Mn}/100 \text{ г Ti-SiO}_2$ (FSQ-30), C4990 (Mn в качестве промотора при второй пропитке).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/2,5 \text{ г MAc}/100 \text{ г Ti-SiO}_2$ (FSQ-30) получали так, как описано в примере 47, однако, в данном примере марганец добавляли в качестве промотора катализатора на первом этапе пропитки перед регулированием pH путем растворения $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7,1 г) в воде (100 г).

Пример 50 (в соответствии с данным изобретением) - 30 г $\text{Co}/0,075 \text{ г Pt}/3,1 \text{ г Mn}/100 \text{ г Ti-SiO}_2$ (FSQ-30), C4996 (Mn в качестве промотора при первой пропитке).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали так, как описано в примере 48, однако, в данном примере не добавляли maleиновую кислоту во время получения катализатора.

Пример 51 - стандартное восстановление (SR).

Прокаленные каталитические материалы на подложке из кремнезема в примерах 33, 37-42, 44 и 46-50 восстанавливали *in situ* перед проведением синтеза Фишера-Тропша с использованием чистого H_2 , протекающего при $2,0 \text{ Нм}^3/\text{кг катализатор/час}$ при атмосферном давлении. Температуру повышали со скоростью 1°C/мин до $385\text{-}425^\circ\text{C}$ и поддерживали в течение 6 ч.

Пример 52 - восстановление - карбидизация - активация восстановления (RCR).

Прокаленные каталитические материалы на подложке из кремнезема в примерах 33 и 37-39 активировали *in situ* перед проведением синтеза Фишера-Тропша в реакторе с неподвижным слоем с помощью следующей процедуры:

Повышение температуры до 380°C при 1°C/мин в водороде (4500 мл/гкат/ч) при атмосферном давлении и выдерживание в течение 6 ч с последующим охлаждением до 200°C в водороде.

Замена водорода на аргон (2000 мл/гкат/ч) и выдерживание в течение 20 мин.

На этапе образования карбида, замените аргон на CO (6000 мл/гкат/ч) и начните увеличивать температуру до 230°C со скоростью 1°C/мин и поддерживайте в течение 6 ч при 600 кПа CO .

При охлаждении в атмосфере CO (1000 мл/гкат/ч) с 230 до 170°C давление падает до атмосферного давления.

При 170°C и атмосферном давлении, CO заменяли аргоном (20 мин; 2000 мл/гкат/ч), где затем аргон снова заменяли водородом.

На этапе активации, повышение температуры до 425°C в атмосфере водорода (8000 мл/гкат/ч) со скоростью 1°C/мин и при времени выдержки 7 ч с последующим охлаждением до 200°C в атмосфере водорода, после чего начинали синтез FT.

Пример 53 - синтез Фишера-Тропша.

Производительность FTS катализаторов на подложке из активированного кремнезема примеров 33, 37-42, 44 и 46-50 оценивали в реакторе с неподвижным слоем при 230°C и давлении 1700 кПа . Отношение H_2/CO на входе составляло $\sim 1,6$. Объемная скорость подачи газа была изменена как таковая, чтобы контролировать конверсию синтез-газа приблизительно на 50-55%.

Обсуждение.

Диаметр пор: стандартное восстановление (SR).

Фиг. 4 и 5 показывают разницу в скоростях FT и процентной селективности по CH_4 для примера 33 (FSQ-15), примера 37 (FSQ-6) и примера 39 (FSQ-50) относительно примера 38 (FSQ-30) (активирован при 385°C со стандартным восстановлением, как описано в примере 51).

Пример 38 со средним диаметром 30 нм, после стандартного восстановления, продемонстрировал самые высокие скорости FT по сравнению с другими катализаторами после стандартного восстановления. Катализаторы с большими средними диаметрами пор подложки 30 нм и 50 нм имели наименьшую селективность по CH_4 , однако из фиг. 6 видно, что лучшая комбинация FTS-активность/ C_5 + селективность (C_5 + производительность) получается по сравнению с катализатором Фишера-Тропша, как описано в примере 38 (FSQ-30). Продуктивность C_5 + для катализатора Фишера-Тропша, как указано в примере 37 (FSQ-6) и примере 39 (FSQ-50), была значительно ниже (см. фиг. 6).

Как указано в данном изобретении выше, производительность C5+ представляет собой удельную массу углеводородов C5+ на единицу катализатора в единицу времени и является функцией скорости превращенного CO и углеводородной селективности C5+ катализатора.

Диаметр пор: активация RCR.

Фиг. 4 и 5 показывают разницу в скоростях FT и процентной селективности по CH₄ для примера 33 (FSQ-15), примера 37 (FSQ-6) и примера 39 (FSQ-50) относительно примера 38 (FSQ-30) (активирован при 385°C со стандартным восстановлением, как описано в примере 51).

RCR активация катализаторов на подложке из кремнезема дополнительно повышала активность и селективность катализаторов. Активированный RCR катализатор Фишера-Тропша продемонстрировал еще большую дифференциацию в производительности C5+ для катализатора, как показано в примере 38 с диаметром пор подложки 30 нм (см. фиг. 6).

Добавление maleиновой кислоты (MAc).

Селективность для CH₄, полученная для катализатора при добавлении maleиновой кислоты во время этапа первой пропитки, как описано в примере 40 (30 г Co/0,075 г Pt/2,5 г MAc/100 г MnTi-SiO₂ (FSQ-30)) была сравнима с селективностью катализатора для CH₄, как описано в примере 38 при аналогичных диаметрах пор (FSQ-30) (см. табл. 14). Однако активность и стабильность активности катализатора, как указано в примере 40, была выше и может быть результатом улучшенной дисперсии металла при добавлении maleиновой кислоты.

Таблица 14

Разница в производительности FTS примера 38 и примера 40 (одинаковый диаметр пор) после стандартного восстановления в условиях, как описано в примере 50

Относительная селективность CH ₄ , % ¹			
Время в режиме on-line	Пример 40, C4987 ² Co/Pt/MAc/MnTi-SiO ₂	Пример 38, C4812 ² Co/Pt/MnTi-SiO ₂	Разница CH ₄ селективности Примера 40 относительно Примера 38 ³
1	1,00	1,00	-0,13
2	0,97	0,90	-0,05
3	0,99	0,91	-0,05
4	1,00	0,87	0,00
5	1,01	0,85	0,04
Относительная скорость FT ⁴			
Время в режиме on-line	Пример 40, C4987 Co/Pt/MAc/MnTi-SiO ₂	Пример 38, C4812 Co/Pt/MnTi-SiO ₂	Разница FT скорости Примера 40 относительно Примера 38 ⁵
1	1,00	1,00	-0,09
2	0,97	0,86	0,02
3	0,96	0,85	0,03
4	0,95	0,80	0,09
5	0,95	0,79	0,09

¹ % за исключением образования CO₂.

² Колебания %CH₄ селективности относительно дня 1.

³ % CH₄ разница селективности sel примера 40 и примера 38 = (%CH₄ sel примера 40 - %CH₄ sel примера 38)/%CH₄ sel примера 38.

⁴ Относительно начальной FT скорости ((CO+CO₂) мкмоль/CO/гс)).

⁵ Разница FT скорости примеров 40 и 38 = ((FT скорость примера 40 - FT скорость примера 38)/FT скорость примера 38).

Подложка Mn Ti-SiO₂.

Комбинация Ti и Mn имеет решающее значение для высокой активности Фишера-Тропша и низкой селективности по CH₄ (см. фиг. 7 и 8). Модификация подложки из кремнезема только Mn (пример 44) или в качестве промотора (пример 42) привела к получению катализатора с более низкими характери-

ками Фишера-Тропша по сравнению с подложкой из немодифицированного кремнезема (пример 41). Использование Ti в качестве подложки в качестве модификатора (пример 46 и пример 47 (с МАс)) для Co катализатора Фишера-Тропша продемонстрировало более высокие скорости синтеза Фишера-Тропша по сравнению с немодифицированной подложкой (Пример 41). Однако селективность по CH_4 не была значительно улучшена при использовании Ti в качестве подложки в качестве модификатора по сравнению с немодифицированной подложкой из кремнезема. При использовании Ti в качестве подложки в качестве модификатора качества в комбинации с Mn (либо в качестве подложки в качестве модификатора, как в примере 38 и примере 40 (с МАс), либо в качестве промотора, как в примерах 48, 49 и 50), селективность по CH_4 , полученная для этих катализаторов, была самая низкая. Использование Mn в качестве подложки в качестве модификатора (пример 38 и пример 40 (с МАс)) привело к более высоким скоростям FT по сравнению с использованием Mn в качестве промотора (примеры 48, 49 и 50).

Пример 54 - стойкость к истиранию.

Стойкость к истиранию подложки катализатора MnTi-SiO_2 (FSQ-30), как описано в примере 35, сравнивали с немодифицированной подложкой FSQ-30 для определения физической прочности модифицированной подложки катализатора.

Гомогенизатор Silverson был использован для проведения теста на истирание при сдвиге. Подложку катализатора (5 г), как указано в примере 35, добавляли к 170 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 15 мин при скорости мешалки 1000 об/мин при 25°C. После завершения теста на истирание при сдвиге весь образец/смесь декантировали и PSD (распределение частиц по размерам) измеряли с помощью дигитайзера Saturn, что по существу представляет собой метод на основе объема, используемый для определения PSD до и после тестирования на сдвиг.

Обсуждение.

Механическая прочность модифицированной подложки, как описано в примере 35, показана в табл. 15. Тесты на механическое истирание показали, что модифицированный Ti/Mn кремнезем является механически устойчивым по сравнению с немодифицированным кремнеземом с тем же диаметром пор 30 нм. Таким образом, Ti и Mn в качестве модификатора улучшают механическую целостность, чтобы противостоять разрушению частиц.

Таблица 15

PSD до и после теста на сдвиг, указывающее на относительное изменение среднего значения объема для модифицированного Ti/Mn кремнезема по сравнению с немодифицированным аналогом

	Немодифицированный кремнезем (30 нм диаметр пор)	Ti/Mn модифицированный кремнезем (30 нм диаметр пор)
Средний Δ сдвига	16,3	0,3

Пример 55 - синтез Фишера-Тропша в суспензионной фазе при отравляющем газе NH_3 .

Катализатор Фишера-Тропша: производительность катализатора, как описано в примере 40 (30 г Co/0,075 г Pt/2,5 г МАс/100 г MnTi-SiO_2 (FSQ-30)), тестировали в среде N-загрязняющего отравляющего газа.

Прокаленный предшественник катализатора восстанавливали в условиях, описанных в примере 51, охлаждали до комнатной температуры, суспендировали в расплавленном воске и загружали в CSTR под слоем инертного газа (аргон или азот).

Катализаторы, как описано в примере 40, были испытаны на производительность FTS в суспензионной фазе в лабораторном микросуспензионном CSTR при температуре реактора 230°C и давлении в реакторе приблизительно 1700 кПа и общем молярном соотношении H/CO в исходном сырье приблизительно 1,63. Реактор нагревали электрическим током и использовали достаточно высокие скорости мешалки, чтобы устранить любые ограничения массообмена газ-жидкость. Объемная скорость подачи газа была изменена таким образом, что конверсия синтез-газа составляла приблизительно 63%. Парциальное давление воды составляло менее 500 кПа. Подача синтез-газа содержала 2000 vppb NH_3 .

Пример 56 - синтез Фишера-Тропша в суспензионной фазе в отравляющем газе NH_3 (RCR активация).

Катализатор, как описано в примере 40, был испытан на его производительность в суспензионной фазе FTS в лабораторном микросуспензионном CSTR при аналогичных условиях, как описано в примере 55. Однако катализатор был активирован так, как описано в примере 52.

Пример 57 - синтез Фишера-Тропша в суспензионной фазе в отравляющем газе HCN.

Катализатор, как описано в примере 40 был испытан на его эффективность FTS в суспензионной фазе в лабораторном микросуспензионном CSTR при аналогичных условиях, как описано в примере 55. Однако в синтез-газе содержалось приблизительно 2000 vppb HCN вместо 2000 vppb NH_3 .

Обсуждение.

Скорость FT и селективность для CH_4 относительно начальной (день 3) скорости FT и селективности для CH_4 , полученные на катализаторе, полученном в примере 40 в условиях, описанных в примере 55-57, показаны в табл. 16.

Таблица 16
Производительность FT относительно примеров 40 в режиме времени on-line в условиях, как описано в примерах 55-57

Относительная селективность по CH_4 ¹			
Время в режиме on-line	Пример 55, NH_3 , SR	Пример 56, NH_3 , RCR	Пример 56, HCN, SR
3	1,00	1,00	1,00
12	0,99	1,05	1,04
23	0,99	1,00	1,06
32	0,81	0,91	1,07
Относительная скорость FT ²			
Время в режиме on-line	Пример 55, NH_3 , SR	Пример 56, NH_3 , RCR	Пример 56, HCN, SR
3	1,00	1,00	1,00
12	0,89	1,08	0,89
23	0,77	0,95	0,87
32	0,82	0,96	0,83

¹ Колебание % CH_4 селективности относительно начального (день 3); C% за исключением образования CO_2 .

² Относительно начальной (день 3) скорости FT ((CO+CO₂) мол/CO/гс)).

Из табл. 16 можно сделать вывод, что катализатор Co/Pt/MnTi-SiO₂ (FSQ-30) также хорошо себя показал в условиях сингаза, загрязненного N, без значительного колебания селективности по CH_4 и значительного колебания скоростей FT в режиме времени on-line.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кобальтсодержащая каталитическая композиция, содержащая кобальт и/или соединение кобальта на и/или в кремнеземной (SiO₂) подложке катализатора, отличающаяся тем, что средний диаметр пор подложки катализатора составляет более чем 20 нм, но менее чем 50 нм, как определено с помощью метода анализа физической сорбции азота Баретта-Джойнера-Халенды (БДЖ), композиция катализатора также содержит соединение титана на и/или в подложке катализатора и соединение марганца на и/или в подложке катализатора, где композиция включает более 1 мас.% и не более 10 мас.% Ti, исходя из веса кремнеземной (SiO₂) подложки катализатора, исключая вес Ti и Mn, причем Ti присутствует в форме одного или нескольких соединений титана; и где композиция включает более 0,5 мас.% и менее 10 мас.% Mn, исходя из веса кремнеземной (SiO₂) подложки катализатора, исключая вес Ti и Mn, причем Mn присутствует в форме одного или нескольких соединений марганца.

2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что кремнеземная каталитическая подложка является аморфной кремнеземной подложкой.

3. Каталитическая композиция по п.1 или 2, отличающаяся тем, что кремнеземная каталитическая подложка имеет средний диаметр пор более чем 22 нм, но менее 50 нм.

4. Каталитическая композиция по п.3, отличающаяся тем, что кремнеземная каталитическая подложка имеет средний диаметр пор от 25 до 35 нм.

5. Каталитическая композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что соединение титана представляет собой органическое соединение титана.

6. Каталитическая композиция по п.5, отличающаяся тем, что органическое соединение титана выбирают из группы, состоящей из метоксида титана (IV), этоксида титана (IV), пропоксида титана (IV), изопропоксида титана (IV), бис(ацетилацетоната)диизопропоксида титана (IV), 2-этилгексоксида титана (IV), гексоксида титана (IV), бутоксида титана (IV) и дигидроксида бис(аммония лактато)титана (IV).

7. Каталитическая композиция по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что соединение марганца представляет собой органическое соединение марганца.

8. Каталитическая композиция по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что соединение марганца

представляет собой неорганическое соединение марганца.

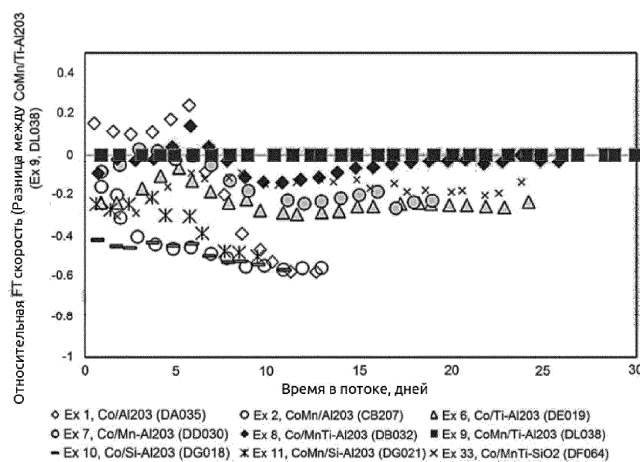
9. Каталитическая композиция по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что композиция катализатора содержит кобальт с нулевой валентностью.

10. Способ получения кобальтсодержащего предшественника катализатора, причем предшественник катализатора представляет собой каталитическую композицию по п.1, которая включает соединение кобальта на подложке катализатора, причем способ включает введение соединения кобальта в и/или на кремнеземную подложку катализатора, отличающийся тем, что средний размер пор подложки катализатора составляет более чем 20 нм, но менее чем 50 нм, с помощью метода анализа физической сорбции азота Баретта-Джойнера-Халенды (ВЖН), перед и/или во время и/или после введения соединения кобальта в и/или на подложку катализатора, введения соединения титана в и/или на подложку катализатора, и перед и/или во время и/или после введения соединения кобальта в и/или на подложку катализатора, введение соединения марганца в и/или на подложку катализатора, таким образом обеспечивая кобальтсодержащий предшественник катализатора.

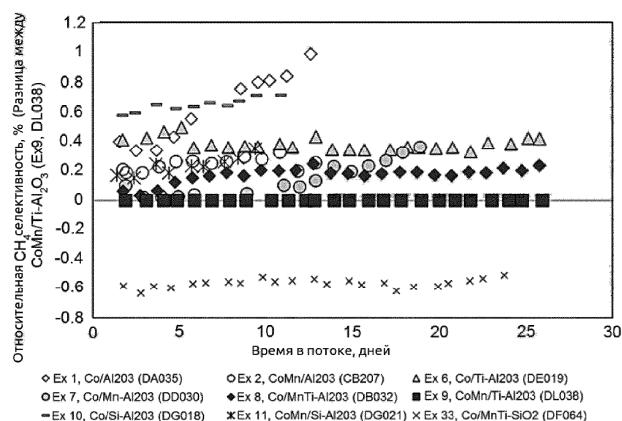
11. Способ получения кобальтсодержащего катализатора, где способ включает получение кобальтсодержащего предшественника катализатора в соответствии со способом в соответствии с п.10, и восстановление предшественника катализатора, таким образом активируя предшественник катализатора.

12. Способ синтеза углеводородов, включающий контактирование кобальтсодержащей каталитической композиции в соответствии с п.9 или кобальтсодержащего катализатора, полученного в соответствии со способом по п.11, с водородом и монооксидом углерода при температуре выше 100°C и давлении по меньшей мере 1000 кПа, с получением углеводородов.

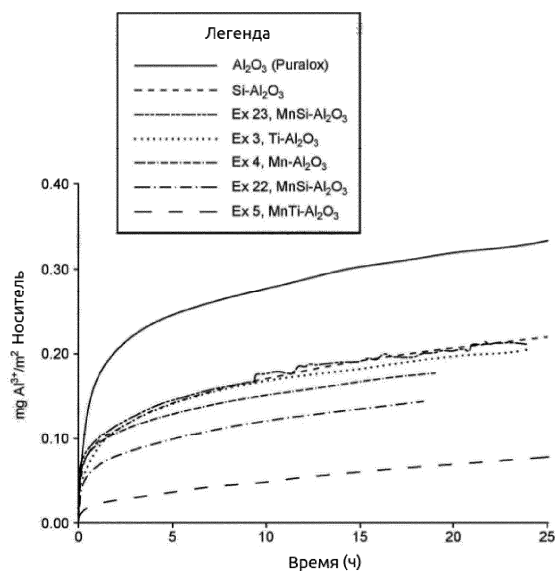
13. Способ синтеза углеводородов по п.12, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию гидрообработки углеводородов и необязательно их оксигенатов.



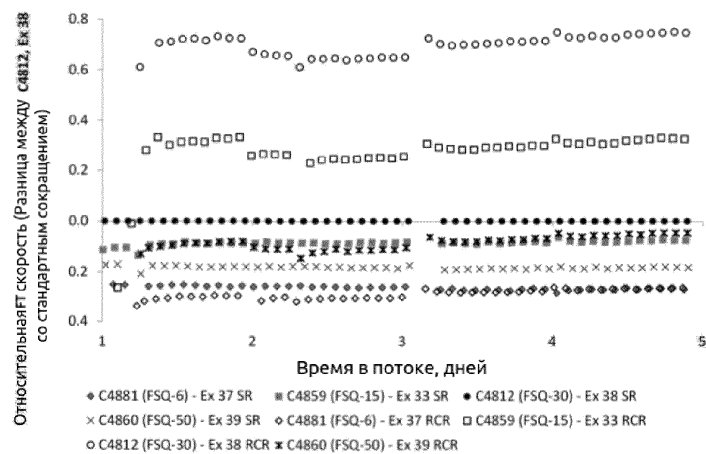
Фиг. 1



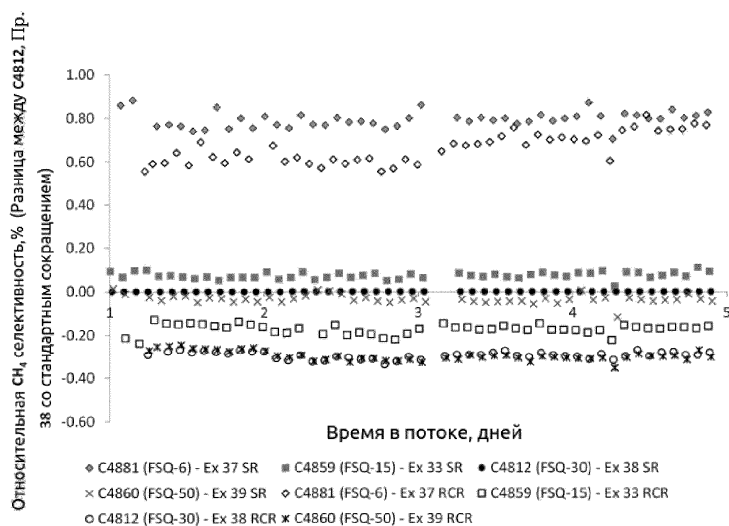
Фиг. 2



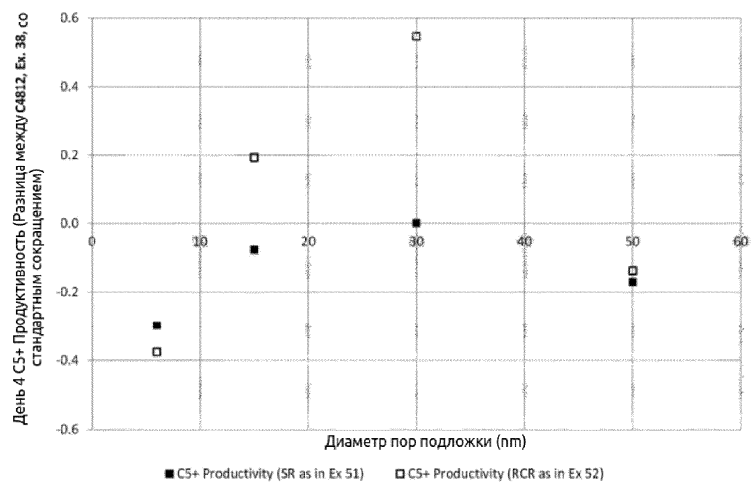
Фиг. 3



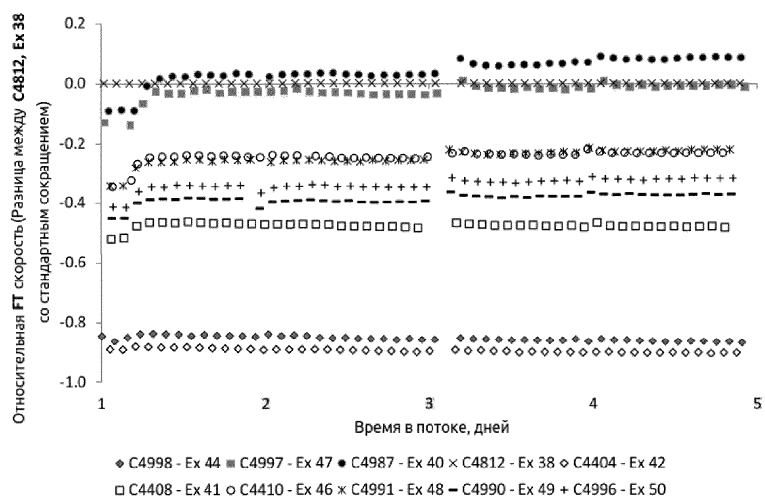
Фиг. 4



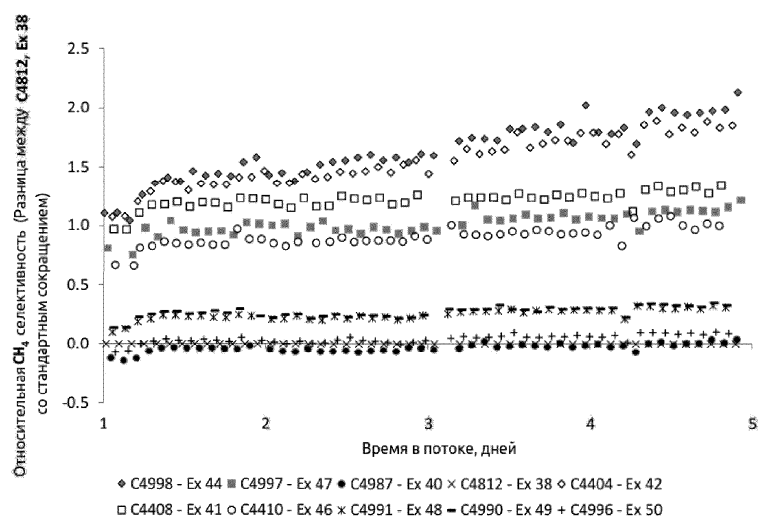
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2