



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 226 127** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **B 01 J 32/00, 33/00, 37/02,
21/04, 21/06, 21/10, 23/75, C 07 C
1/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000124068/04 , 19.02.1999
(24) Дата начала действия патента: 19.02.1999
(30) Приоритет: 20.02.1998 ZA 98/1440
28.12.1998 ZA 98/11882
(43) Дата публикации заявки: 27.08.2002
(46) Дата публикации: 27.03.2004
(56) Ссылки: EP 0736326 A1, 10.09.1996. RU
2165789 C2, 20.07.1998.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 20.09.2000
(86) Заявка РСТ:
GB 99/00527 (19.02.1999)
(87) Публикация РСТ:
WO 99/42214 (26.08.1999)
(98) Адрес для переписки:
119034, Москва, Пречистенский пер., 14,
стр.1, 4-й эт., пат.пов. В.Н.Дементьеву

(71) Заявитель:
СЭСОЛ ТЕКНОЛОДЖИ (ПРОПРИЕТЕРИ)
ЛИМИТЕД (ZA)
(72) Изобретатель: ВАН БЕРГ Питер Джейкобас
(ZA),
ВАН ДЕ ЛУСДРЕХТ Йен (ZA), КАРИКАТО
Элси Адриана (ZA), БЭРРАДАС Сиан (ZA)
(73) Патентообладатель:
СЭСОЛ ТЕКНОЛОДЖИ (ПРОПРИЕТЕРИ)
ЛИМИТЕД (ZA)
(74) Патентный поверенный:
Дементьев Владимир Николаевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕГО

(57)
Изобретение относится к получению углеводородов из синтез-газа. Предложены варианты способа обработки носителя катализатора. Способ заключается во введении на поверхность или внутрь необработанного носителя катализатора, частично растворимого в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе, Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni и/или La в качестве модифицирующего компонента. Модифицирующий компонент способен при наличии его в и/или на носителе катализатора подавлять растворение носителя катализатора в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе, при этом образуется защищенный

модифицированный носитель катализатора, менее растворимый или более инертный в кислом водном и/или нейтральном водном растворе, чем необработанный носитель катализатора. Описан защищенный модифицированный носитель катализатора. Описаны способ получения катализатора на защищенном носителе, катализатор на защищенном модифицированном носителе и способ получения углеводородов из синтез-газа. Технический результат - получен носитель катализатора конверсии синтез-газа, более инертный или менее растворимый в кислом водном и/или нейтральном водном растворе. 3 с. и 14 з.п. ф-лы, 4 табл., 12 ил.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 226 127** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 32/00, 33/00, 37/02,
21/04, 21/06, 21/10, 23/75, C 07 C
1/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000124068/04 ,
19.02.1999

(24) Effective date for property rights: 19.02.1999

(30) Priority: 20.02.1998 ZA 98/1440
28.12.1998 ZA 98/11882

(43) Application published: 27.08.2002

(46) Date of publication: 27.03.2004

(85) Commencement of national phase: 20.09.2000

(86) PCT application:
GB 99/00527 (19.02.1999)

(87) PCT publication:
WO 99/42214 (26.08.1999)

(98) Mail address:
119034, Moskva, Prechistenskij per.,
14, str.1, 4-j eht., pat.pov. V.N.Dement'evu

(71) Applicant:
SEhSOL TEKNOLODZhi (PROPRIETERI)
LIMITED (ZA)

(72) Inventor: VAN BERG Piter Dzhejkobas
(ZA),
VAN DE LUSDREKhT Jen (ZA), KARIKATO
Ehlsi Adriana (ZA), BEhRRADAS Sian (ZA)

(73) Proprietor:
SEhSOL TEKNOLODZhi (PROPRIETERI)
LIMITED (ZA)

(74) Representative:
Dement'ev Vladimir Nikolaevich

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS AND CATALYTIC AGENTS FOR IT**

(57) **Abstract:**

FIELD: production of hydrocarbons from synthesis gas. SUBSTANCE: the invention presents a method of production of hydrocarbons from synthesis gas and catalytic agents for it. The invention offers alternative versions of a catalyst carrier treatment method. The method provides for introduction on a surface of a raw catalyst carrier or inside it of a partly soluble in a sour water solution and-or a neutral water solution Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni and-or La in the capacity of a modifying component. The modifying component is capable while being present in or on a catalyst carrier to suppress dissolution of the catalyst carrier in the sour water solution and-or the neutral water solution. At that a protected modified

catalyst carrier is produced, that is less dissoluble or more inert in a sour water and-or neutral water solution, than a non-treated catalyst carrier. There is a description of a protected modified catalyst carrier. There is a description of production of the catalytic agent on the protected carrying agent. There is a description of the method of production of hydrocarbons from synthesis gas. The technical result is production of the conversion catalyst carrier of synthesis gas, that is more inert or less soluble in a sour water and-or a neutral water solution. EFFECT: the invention allows to produce a conversion catalyst carrier of synthesis gas, that is more inert or less soluble in a sour or a neutral water solution. 17 cl, 4 tbl, 12 dwg, 12 ex

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Способ обработки носителя катализатора в процессе формирования катализатора, предусматривающем проведение пропитки в нейтральных или кислых условиях, заключающийся во введении на и/или в необработанные частицы носителя катализатора, выбранного из группы, в которую входят Al_2O_3 , диоксид титана (TiO_2) и оксид магния (MgO), модифицирующего компонента, выбранного из группы, в которую входят Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni и La, и прокаливании носителя катализатора, содержащего модифицирующий компонент, для разложения органических групп или формирования структур шпинели в носителе, при температуре от 400 до 800°C и в течение периода времени от 1 мин до 4 ч, с получением при этом защищенного модифицированного носителя катализатора, менее растворимого или более инертного в кислом водном растворе и/или в нейтральном водном растворе, чем необработанный носитель катализатора, причем модифицирующий компонент находится в частицах модифицированного носителя катализатора, на их поверхности, и химически связан с поверхностью частиц, при этом в случае, когда модифицирующий компонент содержит Co или Zr, температура прокаливания лежит в диапазоне от 600 до 800 °C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что введение модифицирующего компонента на и/или в носитель катализатора включает контактирование предшественника модифицирующего компонента с носителем катализатора.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что контактирование предшественника с носителем катализатора заключается в растворении предшественника в пропиточном растворе, добавлении частиц носителя катализатора к полученному раствору с образованием обрабатываемой смеси, выдерживании обрабатываемой смеси при температуре, близкой к температуре кипения, и при давлении, примерно равном атмосферному, от 1 мин до 20 ч; и удалении избытка растворителя или раствора в вакууме от 1 до 100 кПа.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что предшественник модифицирующего компонента представляет собой предшественник кремния, при этом необработанным носителем катализатора является Al_2O_3 , и предшественник берут в таких количествах, что содержание кремния в получающемся защищенном модифицированном носителе катализатора составляет, по меньшей мере, 0,06 Si-атомов/нм² необработанного или свежего носителя.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что необработанный носитель представляет собой высушенный распылительной сушкой Al_2O_3 , и предшественник берется в таких количествах, чтобы содержание кремния в полученном в результате защищенном модифицированном носителе катализатора было не более 2,8 Si-атомов/нм² свежего носителя катализатора.

6. Способ по п.3, отличающийся тем, что в

качестве предшественника модифицирующего компонента используют неорганическое соединение кобальта, при этом модифицирующим компонентом является кобальт.

7. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве предшественника модифицирующего компонента используют цирконийорганическое соединение, при этом модифицирующим компонентом является цирконий.

8. Способ обработки носителя катализатора в процессе формирования катализатора, предусматривающем проведение пропитки в нейтральных или кислых условиях, заключающийся в смешении частиц необработанного носителя катализатора, выбранного из группы, в которую входят Al_2O_3 , диоксид титана (TiO_2) и оксид магния (MgO), с раствором предшественника модифицирующего компонента, выбранного из группы, в которую входят Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni и La в растворителе для пропитки с образованием обрабатываемой смеси, выдерживании обрабатываемой смеси при температуре, близкой температуре кипения растворителя для пропитки от 1 мин до 20 ч и удалении избытка растворителя или раствора в вакууме от 1 до 100 кПа и прокаливании катализатора для разложения органических групп или формирования структур шпинели в носителе при температуре от 400 до 800°C в течение периода времени от 1 мин до 4 ч с получением модифицированного носителя катализатора, содержащего модифицирующий компонент, растворимого или более инертного в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе, чем необработанный носитель катализатора, причем модифицирующий компонент находится в частицах модифицированного носителя катализатора на их поверхности и химически связан с поверхностью частиц, при этом в случае, когда модифицирующий компонент содержит Co или Zr, температура прокаливания лежит в диапазоне от 600 до 800°C.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что предшественник модифицирующего компонента представляет собой предшественник кремния, при этом необработанным носителем катализатора является Al_2O_3 и предшественник берут в таких количествах, что содержание кремния в получающемся защищенном модифицированном носителе катализатора составляет, по меньшей мере, 0,06 Si-атомов/нм² необработанного или свежего носителя.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что необработанный носитель представляет собой высушенный распылительной сушкой Al_2O_3 , и предшественник берется в таких количествах, чтобы содержание кремния в полученном в результате защищенном модифицированном носителе катализатора было не более 2,8 Si-атомов/нм² свежего носителя катализатора.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что в качестве предшественника модифицирующего компонента используют неорганическое соединение кобальта, при этом модифицирующим компонентом является кобальт.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что

в качестве предшественника модифицирующего компонента используют цирконийорганическое соединение, при этом модифицирующим компонентом является цирконий.

13. Способ получения катализатора, заключающийся в смешении защищенного модифицированного носителя катализатора, полученного способом по п.1 или 8, с водным раствором активного компонента катализатора или его предшественника с образованием суспензии и пропитке защищенного модифицированного носителя катализатора активным компонентом катализатора или его предшественником с образованием катализатора.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что предшественником активного компонента катализатора является нитрат кобальта, при этом активным компонентом катализатора внутри и на поверхности катализатора является кобальт.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что смешение защищенного модифицированного носителя катализатора и водного раствора активного компонента катализатора или его предшественника и пропитка включают выдерживание суспензии носителя катализатора или подложки, воды и активного компонента катализатора при пониженном давлении, высушивание получающегося пропитанного носителя при пониженном давлении, прокаливание высушенного пропитанного носителя с получением при этом катализатора в невосстановленной форме и промывание невосстановленного катализатора водой.

16. Способ по п.14, отличающийся тем, что носителем является Al_2O_3 , при этом осуществляют двухстадийную суспензионную пропитку кобальтом и прокаливание предшественника активного компонента катализатора, при котором на первой стадии $(1,82xy)$ кг $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, где x означает вычисленный методом Б.Э.Т. объем пор оксида алюминия, мл/г, а y означает общую массу пропитываемого носителя, кг, растворяют в достаточном объеме дистиллированной воды так, чтобы конечный объем раствора намного превышал xu , этот раствор нагревают до температуры от 60 до 95°C; к этому раствору добавляют общее количество u , кг, носителя при атмосферном давлении и постоянном перемешивании смеси; при постепенно увеличивающемся вакууме, постоянном перемешивании и при температуре между 60 и 95°C потери при прокаливании (П.П.П.) содержимого суспензии уменьшаются в течение 3 или более часов, от $>(136,4x)/(1+1,86x)$ мас.% до состояния постоянной влагоемкости, при этом потери при прокаливании (П.П.П.) определяют как мас.% от потери, наблюдаемой при полном прокаливании или

полном разложении до Co_3O_4/Al_2O_3 в состоянии постоянной влагоемкости (П.П.П. $(136,4x)/(1+1,86x)$) доводят вакуум до <20 кПа при гарантии, что температура при постоянном перемешивании не упадет ниже 60°C; при достижении состояния постоянной влагоемкости вакуумную сушку осуществляют непрерывным способом при следующих условиях; температура $>60^\circ C$, но не выше 95 °C и вакуум <20 кПа, вакуумную сушку в этих условиях ведут до тех пор, пока не достигнут величины П.П.П. $<90\%$ значения П.П.П. при постоянной влагоемкости, затем осуществляют непосредственное прокаливание этого высушенного материала при 200-300°C, затем на второй стадии, считая, что Б.Э.Т. - объем пор материала первой стадии, равен x' , мл/г, и что y' , кг, этого материала нужно пропитать во второй раз, максимально $(1,82x'y')$ кг $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, где x' обозначает Б.Э.Т. объем пор прокаленного материала первой стадии, мл/г, а y' обозначает общую массу подлежащего пропитке прокаленного материала первой стадии, кг, используют на этой, второй, стадии пропитки, и его растворяют в достаточном количестве дистиллированной воды так, чтобы конечный объем раствора составлял $>x'y'$ л; этот раствор нагревают до температуры между 60 и 95°C; к нему при атмосферном давлении и постоянном перемешивании суспензии добавляют конечное количество u' , кг, прокаленного материала первой стадии; при постепенном увеличении вакуума, постоянном перемешивании и при температуре 60-95°C П.П.П. содержимое суспензии уменьшается через 3 или более часов до состояния постоянной влагоемкости; на стадии постоянной влагоемкости включают вакуум <20 кПа при одновременной гарантии, что температура не упадет при постоянном перемешивании ниже 60°C; по достижении стадии постоянной влагоемкости вакуумную сушку проводят в непрерывном режиме в условиях: температура $>60^\circ C$, но не выше 95 °C, и вакуум <20 кПа, вакуумную сушку в этих специфических условиях ведут до тех пор, пока П.П.П. не достигнет величины $<90\%$ от величины П.П.П. при постоянной влагоемкости; затем осуществляют непосредственное прокаливание этого высушенного материала при 200-300°C.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что при проведении одной либо обеих стадий суспензионной пропитки кобальтом добавляют растворимую в воде соль - предшественник Pt или Pd, в качестве добавки, способной повысить восстановительную способность активного компонента, причем соотношение масс этой добавки к кобальту находится в пределах от 0,01:100 до 0,3:100.

Данное изобретение относится к способу получения углеводов из синтез-газа и к катализаторам. Оно, в частности, относится к способу обработки носителя катализатора с образованием модифицированного носителя катализатора, к полученному таким способом носителю катализатора, к способу получения катализатора на модифицированном носителе катализатора, к полученному таким способом катализатору, к способу получения углеводов и к полученным таким способом углеводам.

Согласно первому аспекту изобретения предлагается способ обработки носителя катализатора и этот способ заключается в нанесении на поверхность необработанного носителя или во введении в необработанный носитель, частично растворимый в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе, Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni и/или La в качестве модифицирующего компонента, способного при наличии его в и/или на носителе катализатора, подавлять растворение носителя катализатора в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе, с образованием при этом защищённого модифицированного носителя катализатора, менее растворимого или более инертного в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе, чем необработанный носитель катализатора.

Носитель катализатора может, в частности, быть в форме (макро)частиц. Таким образом, модифицирующий компонент присутствует в частицах модифицированного носителя катализатора, на поверхности частиц и/или во внутреннем каркасе частиц модифицированного носителя, т.е. модифицирующий компонент химически связан с поверхностью частиц и/или с каркасом частиц носителя. Например, модифицирующий компонент может быть химически связан с ОН (гидроксильными группами) на поверхности носителя или за счёт образования структуры шпинели с носителем.

В принципе можно использовать любой промышленно выпускаемый, частично растворимый в кислом водном растворе и/или нейтральном водном растворе носитель катализатора. Примерами необработанных носителей катализатора, которые можно применять, являются оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид титана (TiO_2) и оксид магния - магнезия (MgO). Когда носителем катализатора является оксид алюминия в принципе можно использовать любой пригодный носитель на основе оксида алюминия. Например, может применяться носитель на основе оксида алюминия, выпускаемый под торговой маркой Puralox SCCa 5/150 фирмой CONDEA Chemie GmbH. Puralox SCCa 5/150 (торговая марка) представляет собой носитель на основе оксида алюминия, высушенный распылительной сушкой. Аналогично, когда носителем катализатора является оксид титана, можно, в принципе использовать любую подложку на основе оксида титана. Например, носителем на основе оксида титана может быть носитель, выпускаемый под торговой маркой Degussa P25.

Введение модифицирующего компонента на поверхность и/или внутрь носителя катализатора может включать контактирование предшественника модифицирующего компонента с носителем катализатора, например, с помощью пропитки, высаживания или осаждения из реагента в паровой фазе. Такие предшественники модифицирующих компонентов включают соединения, например, соли или алкоксиды, содержащие модифицирующий компонент или элементы, а именно, Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni и/или La.

В одной из форм воплощения способа по изобретению предшественник модифицирующего компонента может, в частности, представлять собой предшественник модифицирующего компонента на основе кремния, например, кремнийорганическое соединение или агент, таким образом, модифицирующим компонентом является кремний (Si). Кремнийорганическое соединение может представлять собой тетраэтоксисилан ("TEOS") или тетраметоксисилан ("TMOS").

Когда предшественник модифицирующего компонента на основе кремния применяют с носителем катализатора на основе оксида алюминия, то его можно

применять в таком количестве, что содержание кремния в конечном защищённом модифицированном носителе катализатора составляет, по меньшей мере, 0,06 Si атомов на квадратный нанометр необработанной или свежей подложки, предпочтительно, по меньшей мере, 0,13 Si атомов на квадратный нанометр необработанной или свежей подложки, и более предпочтительно, по меньшей мере, 0,26 Si атомов на квадратный нанометр свежего носителя.

Верхний предел содержания модифицирующего компонента, например, кремния, в защищённом модифицированном носителе катализатора может определяться, например, такими параметрами, как степень кислотности, создаваемой (придаваемой) в носителе модифицирующим компонентом и/или пористостью защищённого модифицированного носителя катализатора и/или средним диаметром пор защищённого модифицированного носителя катализатора. Предпочтительно, чтобы средний диаметр пор защищённого модифицированного носителя катализатора составлял, по меньшей мере, 12 нм, как раскрывается в патенте ЮАР 96/2759. Кроме того, если целью является получение на основе защищённого модифицированного носителя катализатора, катализатора, имеющего состав 30 г Co/100 г Al₂O₃, необработанный носитель катализатора - Al₂O₃, а также защищённый модифицированный носитель катализатора должен иметь объём пор, по меньшей мере, 0,43 мл/г, как обсуждается далее со ссылкой на Таблицу 2. Верхний предел содержания модифицирующего компонента, например, Si, в защищённом модифицированном носителе катализатора нужно, следовательно, выбирать так, чтобы геометрия, например, средний диаметр пор и пористость защищённого модифицированного носителя катализатора не оказали заметного пагубного влияния. Или же, если на кислотность носителя отрицательно влияет модифицирующий компонент, как может быть в случае, когда в качестве модифицирующего компонента применяют кремний, тогда верхний предел (содержания) модифицирующего компонента в защищённом модифицированном носителе может устанавливаться по уровню модифицирующего компонента, при котором кислотность носителя становится неприемлемой.

Так, когда в качестве необработанного или свежего носителя катализатора используют высушенный распылительной сушкой оксид алюминия Puralox SCCa 5/150 (торговая марка), берут такое количество кремнийсодержащего предшественника модифицирующего компонента, чтобы верхний предел содержания модифицирующего компонента в защищённом модифицированном носителе катализатора составлял 2,8 Si-атомов/нм² свежего носителя катализатора, предпочтительно 2,5 Si-атомов/нм² свежего носителя катализатора.

Вместо этого, когда в качестве необработанного носителя катализатора применяют высушенный распылительной сушкой оксид алюминия Puralox SCCa 5/150 (торговая марка) (т.е. с площадью поверхности, примерно, 150 м²/г и объёмом пор, примерно 0,5 мл/г, предполагающим средний диаметр пор, примерно, 13 нм), тогда максимальное содержание кремния можно определить по Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1: Характеристики носителей, модифицированных кремнием

Содержание кремния в модифицированном и прокаленном Al ₂ O ₃ (Si-атомы/нм ² свежего носителя)	Геометрия модифицированного и кальцинированного Al ₂ O ₃ , рассчитанная методом БЭТ		
	Объём пор (мл/г)	Площадь поверхности (м ² /г)	Средний диаметр пор (нм)
1	0,48	155	13
2,5	0,48	158	12
2,8	0,44	162	11
7,0	0,39	157	10
14,8	0,25	136	7

Кремнийорганическое соединение или агент может быть растворён в пропитывающем растворителе, который обычно представляет собой органический растворитель, способный растворять соединение кремния, например, этанол, ацетон или пропанол. Носитель катализатора можно смешать с образовавшимся раствором, получая при этом смесь для обработки. Смесь для

обработки можно выдерживать при повышенной температуре в течение времени, нужного для введения модифицирующего агента внутрь и/или на поверхность носителя катализатора. Повышенная температура может быть температурой кипения импрегнирующего растворителя или быть близкой к ней. Пропитку можно осуществлять при атмосферном давлении, а время пропитки может быть от 1 минуты до 20 часов, предпочтительно, от 1 минуты до 5 часов. Избыток растворителя или раствора можно затем удалить, чтобы получить модифицированный носитель катализатора. Удаление избытка растворителя или раствора можно проводить в вакууме от 0,01 до 1 бар (1-100 кПа) (абсолютное давление: далее в описании обозначаемое (а)), более предпочтительно 0,01-0,1 бар (1-10 кПа) (а), а температура равна температуре кипения растворителя, например, при применении известной аппаратуры для сушки, снабжённой перемешивающим устройством, с температурой рубашки выше температуры кипения растворителя.

Способ может включать прокаливание кремнийсодержащего модифицированного носителя катализатора с целью получения защищённого модифицированного носителя катализатора. Прокаливание модифицированного носителя катализатора можно проводить при температуре от 100°C до 800°C, предпочтительно от 450°C до 550°C и от 1 минуты до 12 часов, предпочтительно, от 1 часа до 4 часов.

Прокаливание после модификации носителя необходимо для того, чтобы разложить органические остатки и получить защищённый модифицированный носитель. Оптимальное время прокаливания можно получить с помощью инфракрасных спектров модифицированного носителя после прокаливания.

В другой форме воплощения способа по данному изобретению предшественником модифицирующего компонента может быть неорганическое соединение кобальта, так что модифицирующим компонентом является кобальт (Co). Неорганическое соединение кобальта, если оно используется, может представлять собой нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

Неорганическое соединение кобальта может растворяться в импрегнирующем растворителе, которым обычно является вода или органический растворитель, способный растворять соединение кобальта, например, такой как этанол, ацетон или пропанол. Носитель катализатора можно добавить к образующемуся раствору для получения смеси для обработки. Обработываемую смесь выдерживают при повышенной температуре в течение времени, достаточного для попадания модифицирующего агента внутрь и/или на поверхность носителя катализатора. Повышенная температура может быть равной или близкой температуре кипения пропитывающего растворителя. Пропитку можно проводить при атмосферном давлении, а время проведения импрегнирования может составлять от 1 минуты до 20 часов, предпочтительно, от 1 минуты до 5 часов. Затем избыток растворителя или раствора можно удалить, получая при этом модифицированный носитель катализатора. Удаление избыточного растворителя или раствора можно проводить в вакууме, предпочтительно, в вакууме от 0,01 до 1 бар (1-100 кПа) (а), более предпочтительно 0,01-0,1 бар (1-10 кПа) (а), и при температуре кипения растворителя, например, используя известную аппаратуру для сушки, снабжённую устройством для перемешивания, и с температурой рубашки выше точки кипения растворителя.

Способ может далее включать прокаливание модифицированного на основе кобальта носителя катализатора с целью получения защищённого модифицированного носителя катализатора. Прокаливание модифицированного носителя катализатора можно проводить при температуре от 400°C до 900°C, предпочтительно от 600°C до 800°C и в течение 1 минуты - 12 часов, предпочтительно, от 1 часа до 4 часов для того, чтобы гарантировать образование слоя относительно плохо растворимой в воде CoAl-шпинели, равномерно покрывающей всю площадь поверхности носителя.

Ещё в одном варианте изобретения предшественником модифицирующего компонента может быть цирконийорганическое соединение, так что модифицирующим компонентом является цирконий (Zr). Контактирование предшественника и прокаливание модифицированного носителя катализатора

можно осуществлять аналогично контактированию и прокаливанию, описанным выше для кобальта в качестве модифицирующего компонента.

Изобретение распространяется на защищённый модифицированный носитель катализатора, получаемый описанным выше способом.

В соответствии со вторым аспектом изобретения предлагается способ получения катализатора, причём этот способ заключается в смешении защищённого модифицированного носителя катализатора, описанного выше, с водным раствором активного компонента катализатора или его предшественника с образованием суспензии, пропитывании защищённого модифицированного носителя катализатора активным компонентом катализатора или его предшественником с образованием катализатора.

Предшественником активного компонента катализатора может быть нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), тогда активным компонентом катализатора внутри и на поверхности катализатора является кобальт. Носителем может быть, как описано выше, оксид алюминия.

Способ получения катализатора может быть способом, описанным в Патенте ЮАР 96/2759. То-есть, смешение защищённого модифицированного носителя катализатора и водного раствора активного компонента катализатора или его предшественника и импрегнирование могут включать выдерживание суспензии подложки или носителя катализатора, воды и активного компонента катализатора или его предшественника в условиях пониженного давления; сушку образовавшегося импрегнированного носителя в условиях пониженного давления; и прокаливание высушенного пропитанного носителя с целью получения катализатора Фишера-Тропша в невосстановленной форме. Получающийся при этом невосстановленный катализатор можно промыть, например, водой, как описано также в Патенте ЮАР 96/2759, для удаления нежелательных загрязняющих примесей.

Однако, промывание водой, описанное в Патенте ЮАР 96/2759, можно при определённых условиях опустить. Например, если проводят нижеследующую двухстадийную суспензионную пропитку кобальтом и прокаливание предшественника активного компонента катализатора, в котором подложкой или носителем является оксид алюминия, то промывание образующегося катализатора водой не требуется.

Так, на первой ступени или стадии, если предполагают, что вычисленный методом БЭТ объём пор подложки - оксида алюминия - составляет x мл/г и что надо пропитать y кг подложки, следующая операция гарантирует должную пропитку:

$(1,82 \cdot x)$ кг $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде так, чтобы конечный объём $>x$, предпочтительно, $2x$ литра. Этот раствор помещают в вакуумную сушилку и нагревают до температуры между 60 и 95°C . К этому раствору добавляют всё количество y кг носителя при атмосферном давлении при постоянном перемешивании, например, с помощью внутреннего шнека в конической вакуумной сушилке. При постепенном увеличении (применении) вакуума при постоянном перемешивании при температуре между 60 и 95°C потери при прокаливании (ППП) содержимого суспензии снижаются (через 3 (или более) часов) от $>(136,4x)/(1+1,86x)$, предпочтительно $(236,4x)/(1+1,86x)$ масс.% до состояния постоянной влагеёмкости. Потери при прокаливании (ППП) определяют как масс.% потерь, наблюдаемых при полном (законченном) прокаливании, т.е. полном разложении до $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Такой постепенный процесс сушки гарантирует, что кобальт количественно проникает в поры подложки Al_2O_3 , при этом не происходит локальной пропитки, что имеет место при преждевременной кристаллизации нитрата кобальта.

В состоянии постоянной влагеёмкости (ППП $(136,4x)/(1+1,86x)$) вакуум должен быть максимальным (<20 кПа(а)), при этом надо гарантировать, что температура слоя не упала при постоянном перемешивании ниже 60°C . Когда достигнута стадия постоянной

влажностью, вакуумную сушку следует предпочтительно проводить как непрерывный процесс, идеальные условия:

$> 60^{\circ}\text{C}$ (но не выше 95°C) и вакуум <20 кПа(а).

Вакуумная сушка в этих конкретных условиях должна проводиться до тех пор, пока ППП достигнет $<90\%$ от значения ППП при постоянной влажности.

Затем осуществляют непосредственное прокаливание этого высушенного материала в псевдоожиженном слое или во вращающейся печи, температура в кальцинаторе составляет $200-300^{\circ}\text{C}$ (идеально 250°C).

На второй стадии или ступени, если считать, что БЭТ - объём пор прокалённого материала после первой стадии составляет x' мл/г, и что во второй раз должно быть пропитано y' кг этого материала, следующая операция гарантирует должную пропитку:

Максимально $(1,82 \cdot x' \cdot y')$ кг $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно добавить во время этой второй пропитки, но это может превышать заданную нагрузку катализатора по кобальту. На Таблице 2 дана корреляция между объёмом исходного Al_2O_3 (т.е. x мл/г) и максимальной достижимой нагрузкой по кобальту при двухстадийной операции пропитки:

ТАБЛИЦА 2

Объём пор исходного материала носителя (мл/г)	Максимальная возможная нагрузка катализатора по кобальту при получении катализатора, ограниченном 2 стадиями пропитки
0,50	35,5 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,49	34,7 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,48	33,9 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,47	33,1 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,46	32,4 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,45	31,6 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,44	30,8 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,43	30,1 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,42	29,3 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,41	28,6 г Co/100 г Al ₂ O ₃
0,40	27,8 г Co/100 г Al ₂ O ₃

Если конечной целью является катализатор состава 30 г Co/100 г Al₂O₃, исходная Al₂O₃-подложка должна иметь объём пор 0,43 мл/г. Если, однако, объём пор выше 0,43 мл/г, предполагаемое количество (1,82 х'у') кг Co(NO₃)₂ · 6H₂O должно быть скорректировано так, чтобы гарантировать заданный состав катализатора. Это количество Co(NO₃)₂ · 6H₂O растворяют в дистиллированной воде так, чтобы конечный объём составлял >х'у', предпочтительно 2х'у' литров. Этот раствор помещают в вакуумную сушилку и нагревают до температуры между 60 и 95°C. К этому раствору при атмосферном давлении и непрерывном перемешивании суспензии, например, с помощью внутреннего шнека в конической вакуумной сушилке, добавляют конечное количество у' кг материала после первой стадии. При постепенном введении вакуума, непрерывном перемешивании при температуре между 60 и 95°C ППП суспензии уменьшается (в течение 3 или более часов) до состояния постоянной влагоёмкости. Как заявляется в этом описании ранее, эта операция постепенной сушки гарантирует то, что кобальт количественно попадает в поры материала носителя, не сосредотачиваясь в отдельных местах, что происходит при преждевременной кристаллизации нитрата кобальта.

На стадии постоянной влагеёмкости следует дать максимальный вакуум (<20 кПа(а)), при одновременной гарантии, что температура слоя не упадет ниже 60°C при непрерывном перемешивании. Когда стадия постоянной влагеёмкости достигнута, вакуумную сушку нужно проводить непрерывным способом, идеальные условия:

> 60°C (но не выше 95°C) и вакуум <20 кПа(а).

Вакуумную сушку в этих специфических условиях следует проводить до тех пор, пока ППП не достигнет величины <90% от величины ППП при постоянной влагеёмкости.

Затем осуществляют непосредственное прокаливании этого высушенного материала в псевдоожигженном слое или во вращающейся печи, при температуре обжига 200-300°C (лучше всего при 250°C).

В ходе одной, либо обеих из двух вышеуказанных стадий пропитки суспензионной фазы кобальтом можно добавлять водорастворимые соли - предшественники Pt или Pd, в качестве примесей, повышающих восстановительную способность активного компонента. Соотношение массы этой добавки, в случае её применения, к массе кобальта может быть от 0,01:100 до 0,3:100.

Изобретение также охватывает катализатор, получаемый по описанному выше способу.

Этот катализатор, следовательно, находится в невосстановленной форме, и перед тем, как его можно использовать, требуется его восстановление или активация. Это можно осуществить, подвергая его при нагревании действию газа-восстановителя, например, водорода.

Согласно третьему аспекту изобретения предлагается способ получения углеводородов, который заключается в контактировании синтез-газа,

содержащего водород (H_2) и окись углерода (CO), при повышенной температуре, от $180^{\circ}C$ до $250^{\circ}C$, и при повышенном давлении, от 10 до 40 бар (1000-4000 кПа), с вышеописанным катализатором после его активации или восстановления с целью получения углеводородов по реакции Фишера-Тропша в суспензии взаимодействием водорода с окисью углерода.

Изобретение относится также к углеводородам, получаемым описанным выше способом.

Известно, что суспензия катализатора Фишера-Тропша на основе кобальта на окиси алюминия дает парафины при применении в реакции Фишера-Тропша синтез-газа, содержащего водород и окись углерода.

Такие катализаторы до настоящего времени предпочтительно получали суспензионной пропиткой носителя на основе оксида алюминия, используя водный раствор предшественника нитрата кобальта, рН которого может варьироваться от 1 до 6. Носитель - оксид алюминия - частично растворяется в кислом водном растворе, так же как и в нейтральных водных растворах. После растворения ионы алюминия в присутствии ионов кобальта могут снова осаждаться в виде гидротальцитоподобных структур, например, $Co_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. Такие аморфные гидротальцитоподобные структуры физически адсорбируются и слабо связываются с поверхностью исходного оксида алюминия. Также обнаружено образование неупорядоченных структур на поверхности носителя после пропитки, соответственно, оксида алюминия водным раствором нитрата никеля, оксида магния водным раствором хлорида рутения и диоксида титана водным раствором хлорида платины. Это явление не ограничивается оксидом алюминия (Al_2O_3), но может наблюдаться в случае альтернативных носителей, например, таких как магнезия - оксид магния (MgO) и диоксид титана (TiO_2).

Серьёзная проблема, которая может возникнуть, когда применяются приготовленные таким образом катализаторы на необработанных носителях, как наблюдалось при синтезе на пилотных установках в больших масштабах, - это

нежелательно высокое содержание кобальта в парафиновом продукте. Промышленное применение суспензионного способа синтеза Фишера-Тропша с использованием известного катализатора на основе кобальта на необработанном носителе - оксиде алюминия - может в результате дать парафиновый продукт, содержащий более 50 промилле кобальта после фильтрования через фильтровальную бумагу Whatmans 42 (торговая марка) (далее в данном описании называемый "отфильтрованный парафиновый продукт" или "отфильтрованный парафин"). В процессе суспензионной пропитки необработанного носителя на основе оксида алюминия при применении водного раствора нитрата кобальта последний осаждается на слабо связанных гидротальцитоподобных структурах. Этот кобальт можно смыть со слабо связанных гидротальцитоподобных структур при продолжительном промывании и загрязнить парафиновый продукт обогащенными кобальтом сверхтонкими частицами. Эти очень тонкие, менее микрона частицы, уходят из реактора вместе с парафиновыми углеводородами. Из-за высокой стоимости кобальта это в высшей степени нежелательная трудность, которая преодолена или, по меньшей степени, частично снята, благодаря данному изобретению. Указанный носитель на основе оксида алюминия следует защитить в процессе водно-суспензионной пропитки за счёт увеличения инертности поверхности оксида алюминия, чтобы предотвратить образование сверхтонких частиц кобальта в синтезе Фишера-Тропша. Это достигнуто в данном изобретении.

Далее дается более подробное описание изобретения со ссылками на представленные ниже, но не ограничивающие его Примеры и иллюстрируемые Фигурами.

ОПИСАНИЕ ФИГУР

На Фигуре 1 показаны кривые кумулятивного растворения чистого или немодифицированного носителя на основе оксида алюминия и модифицированного кремнием носителя на основе оксида алюминия;

На Фигуре 2 изображены кривые кумулятивного растворения немодифицированного носителя - оксида алюминия, иллюстрирующие влияние концентрации твёрдых веществ;

На Фигуре 3 дано сравнение селективности по продуктам C₁₉ и выше в процентом содержании C-атомов катализатора, содержащего 20 масс.% кобальта на носителе из Si-модифицированного оксида алюминия (поверхностная концентрация 2,5 Si-атомов на нм² носителя), и его немодифицированного аналога - оксида алюминия;

На Фигуре 4 показано содержание кобальта в отфильтрованных парафинах, полученных на опытной установке с применением катализаторов - кобальт на носителе, являющемся немодифицированным оксидом алюминия, и на оксиде алюминия, модифицированном кремнием в соответствии с данным изобретением;

На Фигуре 5 показано содержание кобальта в отфильтрованных парафинах, полученных на опытной установке на катализаторах - кобальт на немодифицированном оксиде алюминия и на оксиде алюминия, модифицированном кремнием по данному изобретению;

На Фигуре 6 даны кривые кумулятивного растворения носителей немодифицированного оксида алюминия и оксида алюминия, модифицированного кобальтом в соответствии с данным изобретением;

На Фигуре 7 даны кривые кумулятивного растворения чистого или немодифицированного носителя на основе диоксида титана и диоксида титана, модифицированного кремнием в соответствии с данным изобретением;

На Фигуре 8 даны кривые кумулятивного растворения чистого или немодифицированного носителя на основе оксида алюминия и оксида алюминия, модифицированного кремнием в соответствии с данным изобретением;

На Фигуре 9 показано содержание кобальта в отфильтрованных парафинах с опытной установки, полученных с применением кобальтового катализатора на немодифицированном оксиде алюминия и на оксиде алюминия, модифицированном кремнием в соответствии с данным изобретением;

На Фигуре 10 показаны кривые кумулятивного растворения носителей - чистого оксида алюминия и оксида алюминия, модифицированного цирконием по данному изобретению;

На Фигуре 11 даны кривые кумулятивного растворения для различных кристаллических фаз оксида алюминия;

На Фигуре 12 дан график кислотности носителя в зависимости от содержания кремния.

ПРИМЕР 1

1.1 Модификация носителя - оксида алюминия

Используется высушенный распылительной сушкой оксид алюминия марки Puralox SCCa 5/150 в виде сферических частиц, поставляемый Condea Chemie GmbH of Uberseering 40, 22297, Hamburg, Germany. Поверхность частиц носителя модифицируют кремнием. Для модификации используют метод пропитки. Так, кремний в виде TEOS (тетраэтоксисилана) в роли предшественника, добавляют при 60°C в этаноле, который используют в качестве растворителя при пропитке. Оксид алюминия (частицы) вносят в этот раствор, который выдерживают затем 1 час при 50-75°C. Затем растворитель удаляют в вакууме 29,5-88,8 кПа (а) при температуре в рубашке сушилки 95°C. Образующийся модифицированный носитель, в виде частиц, затем прокаливают при 500°C в течение 2 часов, получая частицы защищённого модифицированного носителя катализатора. В принципе можно использовать любой летучий органический растворитель при условии, что TEOS в нем растворим.

Максимально можно ввести 2,5 Si-атомов/нм² оксида алюминия на одной стадии пропитки при применении в качестве растворителя для пропитки этанола. Вместо него в качестве растворителя можно применять ацетон. Содержание кремния можно увеличить за счёт многократной пропитки. Однако, более высокое содержание кремния при многократной пропитке может привести к многослойности кремния, что изменит геометрию и/или реакционную способность носителя катализатора.

Прокаливание после модификации носителя необходимо для разложения органических групп и получения защищённого модифицированного кремнием оксида алюминия, за счёт дегидратирования образующихся частиц $\text{AlOSi}[\text{OH}]_3$. Анализ инфракрасных спектров модифицированного носителя через 1, 2 и 12 часов прокаливания показывают, что метильные и этильные полосы этоксигрупп исчезают после 2 часов прокаливания. Оптимальное время прокаливания, следовательно, 2 часа.

Введение кремния не меняет резко геометрию носителя - оксида алюминия. Объем пор и площадь поверхности необработанного оксида алюминия следующие:

Площадь поверхности:	150 м ² /г
Объём пор:	0,50 мл/г

Геометрия носителя важна для получающегося на его основе катализатора синтеза Фишера-Тропша, для достижения заданной активности и/или селективности без применения активирующих синтез промоторов, например, носитель должен предпочтительно иметь характерный минимальный размер пор, например, по меньшей мере, 12 нм.

1.2 Измерение электропроводности

Оксид алюминия растворяется в водной среде при низких значениях pH. Растворение оксида алюминия вызывает образование ионов алюминия. По мере увеличения количества растворяющегося оксида алюминия увеличивается во

времени концентрация ионов алюминия. Увеличение количества ионов алюминия во времени наблюдают мониторингом электропроводности при постоянном значении рН 2. Значение рН сохраняется постоянным за счёт автоматического добавления 10% раствора азотной кислоты. Результаты представлены на Фигурах 1 и 8.

На Фигурах 1 и 8 показано общее количество растворённого алюминия в мг на м² свежего носителя во времени. Можно видеть, что незащищённый чистый оксид алюминия растворяется быстрее, чем защищённый оксид алюминия, модифицированный кремнием. Более того, более высокое содержание кремния обеспечивает лучшую защиту от воздействия воды/кислоты, т.е. носитель, модифицированный 4,3 Si-атомов/нм² свежего оксида алюминия, лучше всего подавляет растворение оксида алюминия. Концентрация твердых веществ, по-видимому, не оказывает значительного влияния на кривую растворимости, как видно на Фигуре 2.

1.3 ТЭМ-эксперименты

Кобальтовые катализаторы на оксиде алюминия получают на модифицированном оксиде алюминия 1.1, используя метод, описанный в Примере 60 Патента ЮАР 96/2759. Присутствие аморфного гидротальцитоподобного слоя изучают с помощью растровой (сканирующей) электронной микроскопии высокого разрешения (РЭМ ВР) и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). ТЭМ-микроснимки показывают наличие аморфного слоя в образцах, полученных на немодифицированном оксиде алюминия. В этих образцах также наблюдаются звездообразные кристаллы чистого бёмита размером менее микрона, что подтверждает растворение с последующей рекристаллизацией. В процессе суспензионной пропитки носителя при получении кобальтового катализатора активная фаза (кобальт) осаждается на физически связанных гидротальцитоподобных структурах. Эта активная кобальтовая фаза, осаждённая на физически связанном гидротальцитовом слое, может вытесняться в ходе синтеза Фишера-Тропша и загрязнять парафиновый продукт содержащими активную фазу сверхтонкими частицами. Эти аморфные

слои и звездообразные кристаллы не присутствуют в катализаторах, полученных на модифицированном оксиде алюминия. Следовательно, образование сверхтонких частиц с активной фазой при применении катализаторов на модифицированных носителях по изобретению, по меньшей мере, сведено к минимуму. Аморфный слой не является специфическим для оксида алюминия, но также ранее был обнаружен в катализаторах на TiO_2 и MgO в качестве носителей. Во всех трёх случаях аморфные слои физически связаны с носителем, причём на последующих стадиях приготовления катализатора невозможно обеспечить достаточно высокую температуру, чтобы достичь рекристаллизации, например, в шпинель.

1.4 Тесты для синтеза Фишера-Тропша

Ожидалось, что введение кремния в структуру оксида алюминия может повлиять на кислотность получающегося носителя и отрицательно влиять на селективность углеводорода в ходе синтеза Фишера-Тропша с применением катализатора на таких носителях. Однако, чтобы предотвратить нежелательную кислотность на поверхности оксида алюминия, после пропитки TEOS модифицированный носитель только прокаливают при $<700^\circ\text{C}$, предпочтительно при 500°C , для удаления органических остатков и дегидратации носителя, не вводя в заметной степени Si в каркас Al_2O_3 , т.к. полагают, что при этой температуре получают незначительную кислотность на поверхности цеолита.

1.5 Лабораторные испытания суспензионной фазы для синтеза Фишера-Тропша

Около 10-30 г предварительно надлежащим образом восстановленного катализатора, приготовленного на высушенном распылительной сушкой модифицированном или немодифицированном носителе размером от 38 мкм до 150 мкм суспендируют в 300 мл расплавленного парафина и помещают в проточный реактор с мешалкой (CSTR) с внутренним объёмом 500 мл. Подаваемый газ содержит водород и окись углерода в молярном соотношении H_2/CO от 1,5/1 до 2,3/1. Этот реактор снабжен электроподогревом, и для

устранения какого-либо ограничения массообмена в системе газ-жидкость перемешивание ведут с достаточно высокой скоростью. Подачу исходного регулируют с помощью регуляторов Брукса (Brooks), и объёмная скорость подачи устанавливается 2-4 м³_н/ (л.кг катализатора). Для характеристики всех продуктов используют ГЖХ-анализ пропускаемого непрерывно газа и летучих углеводородов.

Все катализаторы получают по методике, описанной в Примере 60 Патента ЮАР 96/2759, и восстанавливают перед началом синтеза в трубчатом реакторе при объёмной почасовой скорости чистого водорода 2500 час⁻¹ и атмосферном давлении. Температуру повышают от комнатной до 350-425°C со скоростью 1°C/мин, после чего в течение 6-16 часов выдерживают в изотермическом режиме. Результаты представлены в Таблицах 3 и 4.

RU 2 2 2 6 1 2 7 C 2

RU 2 2 2 6 1 2 7 C 2

ТАБЛИЦА 3: Сравнение работы катализаторов на немодифицированном и модифицированном с помощью 1,0 Si-атом/нм² и 2,2 Si-атом/нм² Al₂O₃-носителе при проведении синтеза Фишера-Тропша в лабораторном проточном реакторе с мешалкой (CSTR)

	2,2 Si атом/нм ² Al ₂ O ₃	1,0 Si атом/нм ² Al ₂ O ₃	Немодифи- цированный оксид алюминия
<u>Условия синтеза</u>			
Прокалённая масс катализатора (г)	21,5	24,2	23,3
Температура в реакторе (°C)	220	219,6	220,4
Давление в реакторе (бар)	20	19,9	20,6
Время пропускания (ч)	20	22	15
Состав подаваемого газа:			
H ₂ (об.%)	50,1	55,5	51,2
CO (об.%)	26,9	24,1	28,0
CO ₂ (об.%)	0,4	0,4	0,5
Объёмная скорость син-газа (H ₂ +CO) (м ³ _н /кг кат./ч)			
	2,2	3,0	2,2
Парциальное давление в реакторе:			
H ₂ (бар)	3,4	4,8	3,7
CO (бар)	1,9	2,4	2,5
H ₂ O (бар)	5,5	4,7	5,6
CO ₂ (бар)	0,3	0,2	0,4
<u>Характеристики синтеза</u>			
Конверсия: %CO			
% син-газа	76,1	66,7	70,9
	76,4	70,1	74,5
Производительность (кг HC/кг кат/ч)			
	0,358	0,433	0,343
Относительная истинная удельная активность по Фишеру-Тропшу			
	1,04	1,08	1,00
% C-атом селективность по C ₄			
	6,6	6,7	4,4
% CO от общего количества CO, превращающийся в CO ₂			
	3,9	1,8	4,3

Отфильтрованный парафин, получаемый при суспензионном синтезе Фишера-Тропша на лабораторном CSTR, описанном в Таблице 3, остаётся белым и содержание кобальта ниже точности определения (<1 промилле) как на немодифицированном, так и на модифицированном оксиде алюминия.

Применяя кинетическое уравнение Фишера-Тропша, предложенное для кобальта:

$$r_{FT} = (k_{FT} P_{H_2} P_{CO}) / (1 + b P_{CO})^2$$

получают предэкспоненциальный член k_{FT} в уравнении Аррениуса для каждого из 3 описанных рабочих режимов (циклов). Определяя относительную истинную удельную активность по Фишеру-Тропшу как (предэкспоненциальный фактор катализатора, модифицированного Si/ предэкспоненциальный фактор немодифицированного катализатора), можно заключить, что модификация носителя не влияет на истинную активность.

ТАБЛИЦА 4: Сравнение селективности по парафину (т.е. C_{19} и выше), полученного методом Фишера-Тропша в лабораторном CSTR-реакторе на катализаторах на немодифицированном и модифицированном оксиде алюминия состава 2,2 Si-атомов/нм² свежего носителя

Условия синтеза					Оценка селективности C_{19} , масс.%				
Темп. (°C)	Давле- ние (бар)	Состав исходного (об.%)		Объемная скорость синтез-газа (м ³ _н /кг кат.ч)	Парциальное давление в реакторе (бар)			Найденная для катализатора на носителе 2,2 Si- атомов/нм ² носителя	Прогнозируемая для катализатора на немодифицированном носителе
		H ₂	CO		H ₂	CO	H ₂ O		
219	20,0	41,9	26,6	2,46	4,6	4,0	2,4	53,9	52,8
231	20,2	43,4	27,6	3,70	4,2	3,9	3,1	44,8	53,6
231	20,3	43,1	26,6	3,75	4,1	3,6	3,1	48,2	50,4
231	20,5	38,7	17,8	2,03	2,2	1,1	3,3	22,6	11,2
231	20,5	39,3	17,4	2,09	2,4	1,1	3,6	23,4	10,0
231	20,9	55,4	25,9	3,35	5,0	2,4	5,4	38,5	26,1
231	21,0	43,8	21,7	3,40	4,2	2,2	3,6	42,2	25,9
230	19,9	49,8	32,6	3,88	6,0	5,1	3,1	51,9	58,2
230	19,5	52,0	27,3	2,19	3,5	2,5	5,2	39,9	36,2
230	19,8	49,9	25,0	2,23	4,6	2,5	4,1	36,3	29,7

Графическая иллюстрация Таблицы 4 представлена на Фигуре 3, показывающей, что в условиях предпочтительной высокомолекулярной селективности катализатор на Si-модифицированном носителе позволяет достичь немногого.

В течение неопубликованного (закрытого) синтеза Фишера-Тропша на опытной установке с применением 5 кг катализатора на немодифицированном оксиде алюминия, в суспензионном реакторе в виде барботажной колонны высотой 11 м (т.е. в масштабах опытной установки) с внешней рециркуляцией, отфильтрованный парафиновый продукт становится серым через 10 дней работы и содержание кобальта увеличивается до 350 промилле через 25 дней работы, как показано на Фигуре 4.

Подобное наблюдение было сделано при закрытом испытании в суспензионном реакторе в виде барботажной колонны высотой 25 м (т.е. опытная заводская установка) с достаточным обратным перемешиванием для гарантии однородности суспензии катализатора с применением 1500 кг катализатора на немодифицированном оксиде алюминия, как показано на Фигуре 5.

В обоих опытных реакторах механическая нагрузка на катализатор значительно больше, чем в лабораторном CSRT-реакторе.

Наличие высокого содержания кобальта в парафиновом продукте, как полагают, вызвано вытеснением кобальтовых кристаллитов, осажденных на поверхности физически связанных кобальтсодержащих гидротальцитоподобных структур, имеющих в катализаторе после водно-суспензионной пропитки, когда катализатор получают на немодифицированном носителе.

Испытания на опытной установке с катализатором на модифицированном носителе 1,0 Si-атом/нм² Al₂O₃ и 2,2 Si-атома/нм² Al₂O₃ показали значительное улучшение в том, что касается примеси кобальта в виде субмикроскопических частиц в отфильтрованном парафиновом продукте. Через 70 дней работы с

катализатором на носителе 2,2 Si-атома/нм² Al₂O₃ совсем не обнаружено кобальта в отфильтрованном парафиновом продукте (Фигура 4). Испытание на заводском опытном суспензионном реакторе в виде барботажной колонне с загрузкой 1000 кг катализатора на модифицированном носителе 1,0 Si-атом/нм² Al₂O₃ также показывает резкое улучшение по содержанию кобальта в парафиновом продукте по сравнению с катализатором на немодифицированном носителе (Фигура 5). Содержание кобальта в парафиновом продукте в среднем составляет 5-10 промилле.

Из испытаний на заводской опытной установке видно, что увеличение инертности оксида алюминия вследствие модификации его кремнием, как было показано методом ТЭМ и измерением электропроводности, также предотвращает вытеснение сверхтонких обогащенных кобальтом (макро)частиц в ходе синтеза Фишера-Тропша в присутствии суспензии.

ПРИМЕР 2

2.1 Модификация носителя - оксида алюминия

Кобальт, в виде предшественника - нитрата кобальта, добавляют в ацетон при 45°C. Таким образом, ацетон используют в качестве раствора для пропитки. Оксид алюминия в виде частиц добавляют в этот раствор, образующуюся смесь выдерживают при 60°C в течение 10 минут. Затем растворитель отгоняют в вакууме 3 кПа (а) при температуре 95°C в рубашке сушильного аппарата. Полученный модифицированный носитель затем прокаливают при 800°C в течение 2 часов, получая защищенный модифицированный носитель катализатора.

Высокая температура прокаливания применяется для получения защищенного модифицированного носителя типа шпинели.

На Фигуре 6 представлены кривые кумулятивного растворения необработанного и модифицированного в соответствии с Примером кобальтом

носителя на основе оксида алюминия. На Фигуре 6 видно, что модификация необработанного оксида алюминия кобальтом повышает устойчивость к растворению.

Добавка кобальта оказывает малое влияние на геометрию носителя:

Перед модификацией:	Площадь поверхности:	155 м ² /г
	Объём пор:	0,48 см ³ /г
После модификации:	Площадь поверхности:	154 м ² /г
	Объём пор:	0,43 см ³ /г

ПРИМЕР 3

3.1 Модификация носителя на основе диоксида титана

Диоксид титана (Degussa P25 (торговая марка)) в виде частиц прокаливают при 650°C в течение 16 часов, сушат с помощью распылительной сушилки и классифицируют по размеру частиц 70-150 микрон. Содержание рутила в носителе составляет 80% и площадь поверхности 27 м²/г.

Этот носитель модифицируют таким же способом, как описано в Примере 1, добавляя TEOS и прокаливая при 500°C. По анализу содержание кремния составляет 4,5 Si-атома/нм² свежего носителя.

Диоксид титана растворяют в кислом водном растворе. Растворение диоксида титана вызывает образование ионов титана. За увеличением количества ионов титана следят, проверяя электропроводность при постоянном значении pH 2. Значение pH поддерживают постоянным за счёт автоматического добавления 10%-ной азотной кислоты.

На Фигуре 7 показаны кривые растворимости диоксида титана. Видно, что модификация чистого диоксида титана приводит к повышению устойчивости при растворении (к меньшей растворимости).

ПРИМЕР 4

Поверхность носителя на основе оксида алюминия Puralox 5/150 модифицируют кремнием. За основу модификации кремнием или импрегнирования берут метод Beguin B, Garbowski E и Primet M, J. Catal. 1991, 127, 595. Кремний как модифицирующий компонент в виде предшественника-TEOS (тетраэтоксисилана) добавляют при 50-75°C к этанолу, служащему в качестве растворителя при пропитке. К этому раствору добавляют диоксид алюминия и выдерживают 1 час при 50-75°C. Затем растворитель отгоняют в вакууме при 29,5-88,8 кПа (а) при температуре в рубашке осушительной аппаратуры 95°C. Полученный модифицированный носитель затем прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Можно использовать любой органический растворитель, в котором растворяется TEOS.

Количество предшественника таково, чтобы конечное содержание кремния составляло 0,26 Si-атомов/нм² свежего носителя на основе оксида алюминия.

ПРИМЕР 5

Модифицированный носитель получают так же, как в Примере 4, за исключением того, что берётся такое количество предшественника, чтобы конечное содержание кремния составляло 1,0 Si-атом/нм² свежего носителя на основе оксида алюминия.

ПРИМЕР 6

Модифицированный носитель готовят так же, как в Примере 4, за исключением того, что добавляют такое количество предшественника, чтобы конечное содержание кремния составляло 2,0 Si-атома/нм² свежего носителя на основе оксида алюминия.

ПРИМЕР 7 Измерение электропроводности

На Фигуре 8 показано, что растворимость оксида алюминия также подавляется введением относительно малых количеств кремния. Такое низкое содержание как 0,26 Si-атома/нм² свежего оксида алюминия обеспечивает защищённость от растворения, причём защищённость повышается при увеличении содержания кремния.

ПРИМЕР 8

Найдено, что содержание кремния 2,5 атомов/нм² свежего носителя на основе оксида алюминия является максимальным, которого можно достичь при однократной (одностадийной) пропитке, как в Примере 1. Содержание кремния 2,8 атомов/нм² свежего носителя, 4,3 Si-атомов/нм² свежего носителя, 7,0 Si-атомов/нм² свежего носителя и 14,8 Si-атомов/нм² свежего носителя было достигнуто, как описано в Примере 4, за исключением того, что применяют многократную (многостадийную) пропитку и прокаливание в течение 2 часов при 500°C после каждой стадии пропитки.

ПРИМЕР 9 Пробный синтез Фишера-Тропша

Готовят партию (30 кг) катализатора для пилотной установки на модифицированном носителе - оксиде алюминия с самым низким содержанием кремния, т.е. 0.26 Si-атома/нм² свежего оксида алюминия. Этот катализатор испытан в закрытом (непубликуемом) цикле Фишера-Тропша на опытной установке в 11-метровом барботажном колоночном реакторе с внешней рециркуляцией. На Фигуре 9 сравнивается содержание кобальта во вторичном отфильтрованном парафиновом продукте между этим опытом и опытом с катализатором на немодифицированном носителе. В случае применения модифицированного катализатора кобальт в отфильтрованном парафиновом продукте полностью отсутствует.

Таким образом, при содержании кремния 0.26 Si-атома/нм² оксида алюминия успешно подавляется растворимость до такой степени, что приводит к

эффективному подавлению образования сверхтонких частиц богатого кобальтом материала в ходе суспензионного синтеза Фишера-Тропша.

ПРИМЕР 10

Цирконий, в виде изопропилоксида циркония, добавляют к изопропанолу в инертной атмосфере. Т.е. изопропанол применяют в качестве растворителя для пропитки. К этому раствору добавляют носитель на основе оксида алюминия и смесь перемешивают 1 час при 60°C. Затем растворитель отгоняют в вакууме 3 кПа (а) при температуре в рубашке сушильного аппарата 95°C. Затем полученный модифицированный носитель прокаливают в течение 2 часов при 600°C и получают защищённый модифицированный носитель катализатора. Найдено, что на квадратный нанометр свежего носителя приходится 0,1 Zr-атома в качестве модифицирующего компонента. На Фигуре 10 показана кривая кумулятивного растворения свежего носителя - оксида алюминия марки Condea Puralox SCCa 5/150 в сравнении с кривой кумулятивного растворения описанного выше модифицированного цирконием носителя на основе оксида алюминия. Т.е. добавление циркония к свежему носителю повышает устойчивость носителя к растворению и водно/кислотному воздействию.

ПРИМЕР 11

Строятся кривые кумулятивного растворения различных кристаллических фаз оксида алюминия и сравниваются с промышленным алюминийоксидным носителем Condea Puralox SCCa 5/150 (торговая марка), который используют, например, в Примере 1. Результаты даны на Фигуре 10.

Испытуемые кристаллические фазы представляют собой дельта-, гамма- и альфа-оксид алюминия. Чистые оксиды алюминия получают прокаливанием исходного материала - бёмита - или $Al(OH)_3$ при различных температурах; при самой низкой температуре прокаливания, 500°C-700°C получают гамма-оксид алюминия, затем при температуре прокаливания 850°C получают дельта-оксид

алюминия и при температуре прокаливания 1150°C получают альфа-оксид алюминия.

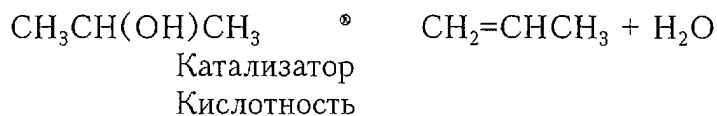
На площадь поверхности этих носителей в значительной степени влияет температура прокаливания. Так, носитель, в основном состоящий из гамма-алюминия, имеет наибольшую площадь поверхности, желательную при гетерогенном катализе. Однако, носитель на основе гамма-оксида алюминия имеет наивысший показатель растворения через 30 часов по сравнению с дельта- и альфа-оксидом алюминия. Известно, что ОН-группы, имеющиеся на поверхности носителя - оксида алюминия, могут вести себя как инициаторы вытеснения алюминия и, следовательно, растворения. Прокаливание оксида алюминия при высоких температурах вызывает дегидратацию носителя и, следовательно, уход с поверхности гидроксильных групп.

Т.е. на Фигуре 11 видно, что кривая растворения дельта-оксида алюминия расположена ниже, чем кривая растворения гамма-алюминийоксида, тогда как кривая растворения альфа-алюминийоксида расположена ниже кривой дельта-алюминийоксида. Следовательно, можно сделать вывод, что оксид алюминия - носитель катализатора Фишера-Тропша, который в основном состоит из смеси дельта- и гамма-оксида алюминия, как например, Condea Puralox SCCa 5/150 (торговая марка) - алюминийоксидный носитель, восприимчив к водно/кислотному воздействию и последующему растворению.

ПРИМЕР 12

Кислотность катализатора Фишера-Тропша играет важную роль в селективности указанного катализатора в условиях синтеза Фишера-Тропша. Модификация носителя кремнием, как показано в Примере 1, может, вероятно, оказывать отрицательное воздействие на кислотность носителя. Пробной реакцией можно проверить, оказывается ли влияние на кислотность или основность носителя.

Скорость реакции дегидратации изопропанола на катализаторе является относительным показателем кислотности катализатора:



Определяя скорость образования пропилена на различных носителях, можно сравнивать их относительную кислотность.

Пропитку кремнием алюминийоксидного носителя Condea Puralox SCCa 5/150 (торговая марка) с получением четырёх различных уровней кремния на носителе проводят, используя в качестве источника кремния TEOS, как подробно описано в Примере 1. После пропитки носители прокаливают при 500°C. Содержание кремния составляет 2,5, 3,5, 8,5 и 15,6 Si-атомов/нм² свежего носителя, соответственно.

Методика испытания:

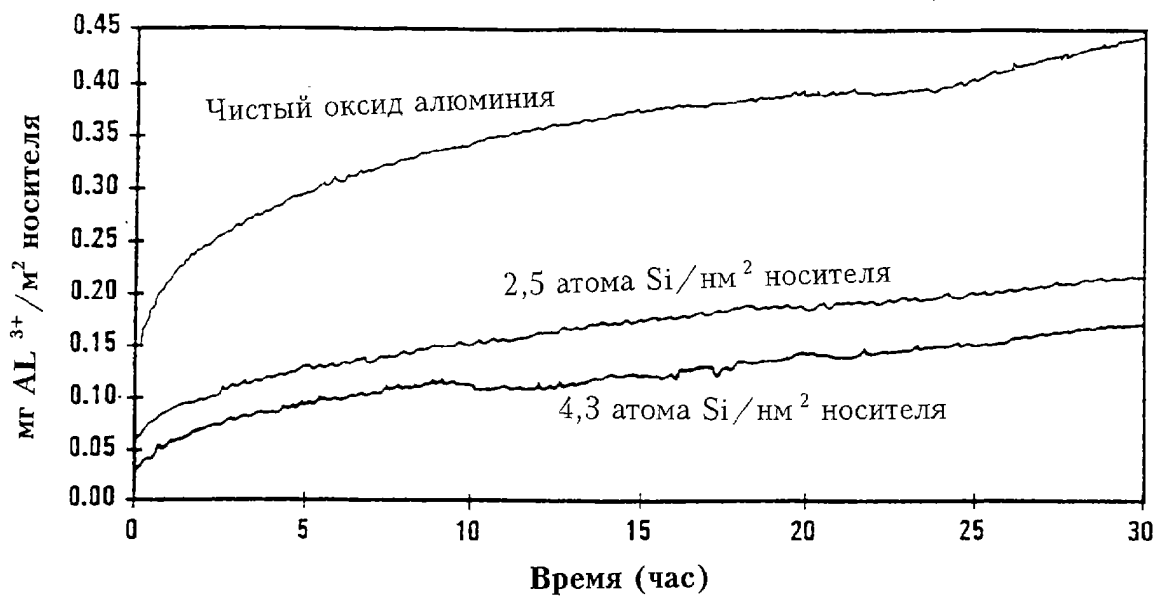
В каждом опыте 3,5 г модифицированного носителя загружают в микрореактор с неподвижным слоем. Модифицированный носитель нагревают до 195°C в токе водорода при атмосферном давлении. После того, как установится температура 195°C, в реактор вводят изопропанол с постоянной скоростью потока 30 г/час, тогда как скорость тока H₂ поддерживают 12 л_н/час. Через 15 минут работы в рабочем режиме анализируют продукты реакции методом ГЖХ в оперативном режиме. Относительную кислотность модифицированного носителя Z определяют как: (наблюдаемая скорость образования пропилена на носителе Z)/(наблюдаемая скорость образования пропилена на свежем носителе), причём скорости даны по отношению к единице площади поверхности.

На Фигуре 12 чётко показано, что кислотность модифицированных кремнием носителей резко возрастает при содержании выше 2,5 Si-атомов/нм² свежего алюминийоксидного носителя. Однако, принимая во внимание, что

верхний уровень содержания при модификации кремнием 2,5 Si-атомов/нм² свежего алюминийоксидного носителя также является верхним предпочтительным уровнем кремния с точки зрения влияния геометрии, можно полагать, что оба этих регулирующих критерия могут успешно действовать одновременно.

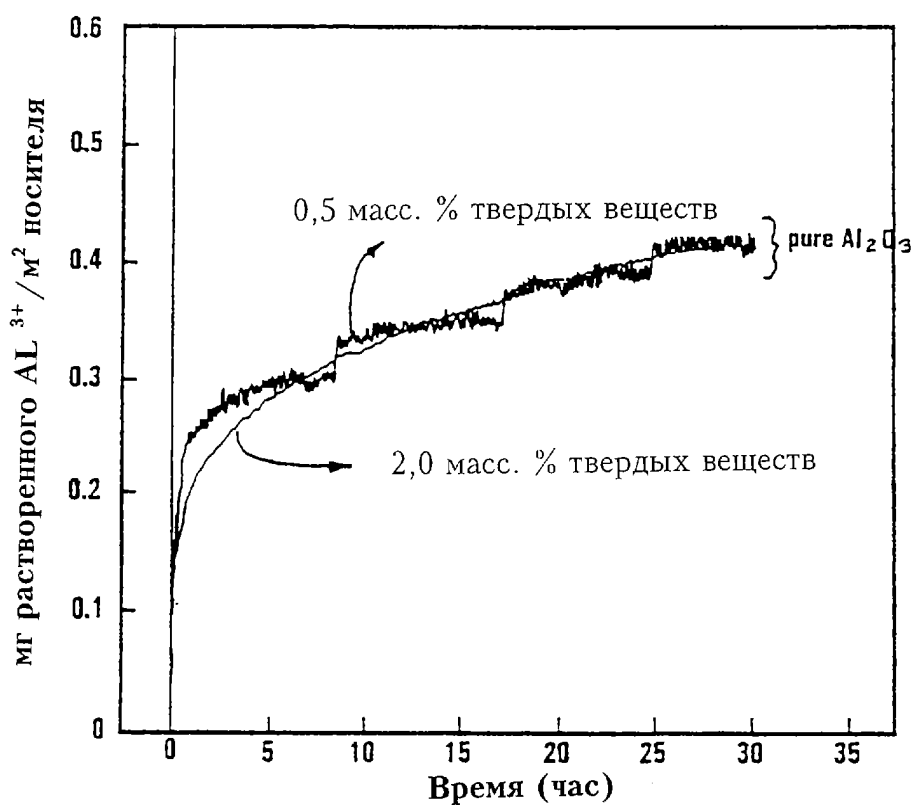
Заявители, следовательно, усовершенствовали катализатор, нанесённый на модифицированный носитель катализатора, при отличных характеристиках синтеза Фишера-Тропша, приводящих к высокой активности и селективности. Неожиданно найдено, что повышенная инертность носителя по отношению к воздействию кислоты в ходе суспензионной пропитки приводит к резкому уменьшению образования активной фазы, содержащей тонкодисперсные частицы, во время суспензионного синтеза Фишера-Тропша. Процесс Фишера-Тропша в суспензионной фазе с применением катализатора на модифицированном носителе, следовательно, даёт парафиновый продукт, содержащий менее 50 промилле тонкодисперсной активной фазы, в ходе продолжительного рабочего цикла синтеза, что, таким образом, существенно снижает стоимость катализатора, применяемого в суспензионном синтезе Фишера-Тропша. Упрощается (снимается) проблема удаления твёрдых веществ, так как удаётся избежать чрезвычайных трудностей, с которыми сталкиваются при отделении от жидкостей субмикроскопических частиц.

Кривые кумулятивного растворения чистого и модифицированного носителей при концентрации твердых веществ 2 вес. %

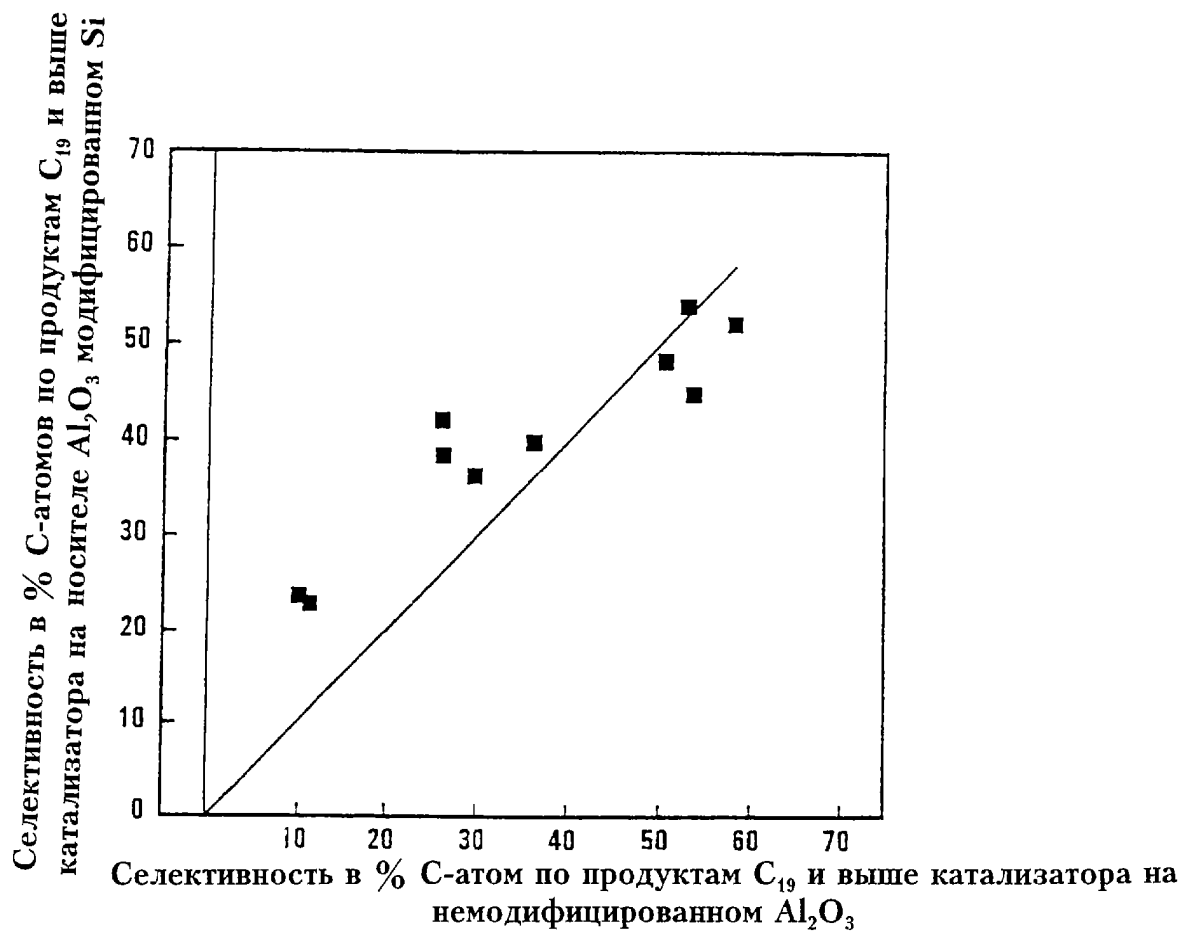


Фиг. 1

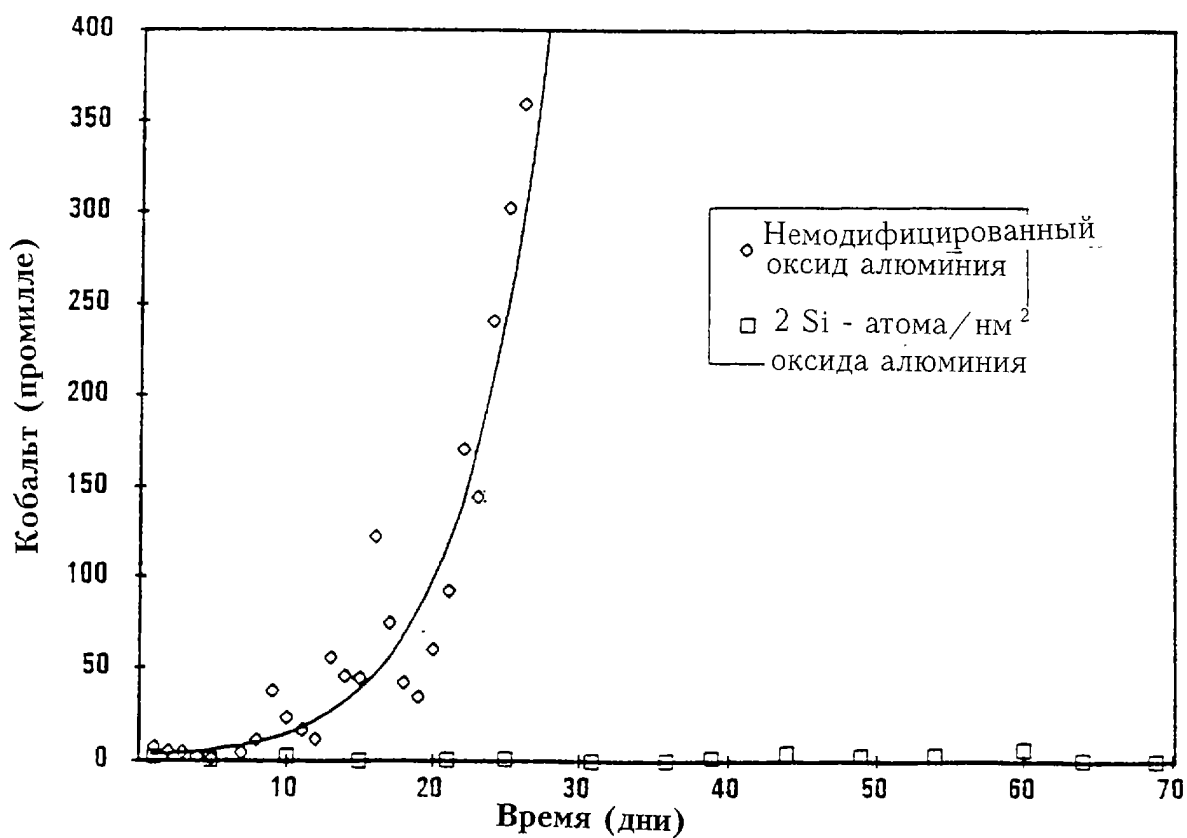
Кривые кумулятивного растворения чистого $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в водной суспензии при постоянном pH=2 и 30 °C



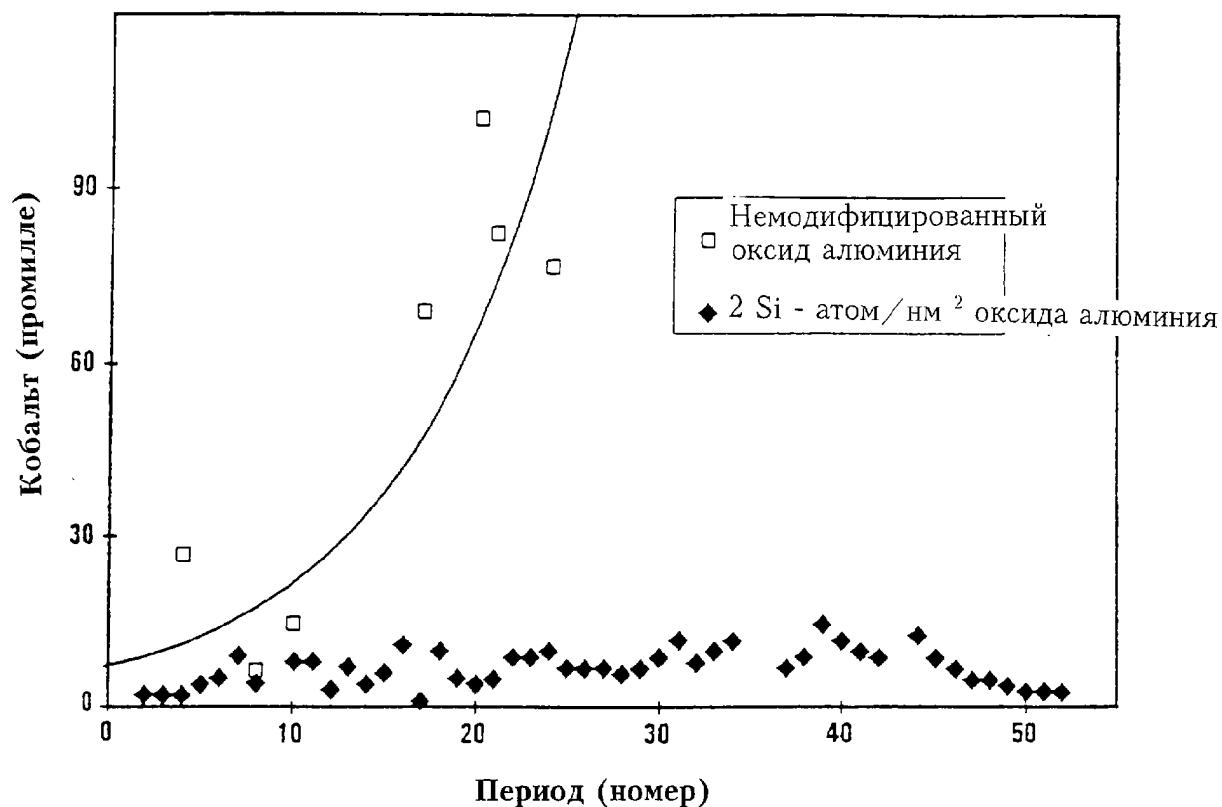
Фиг. 2



Фиг. 3

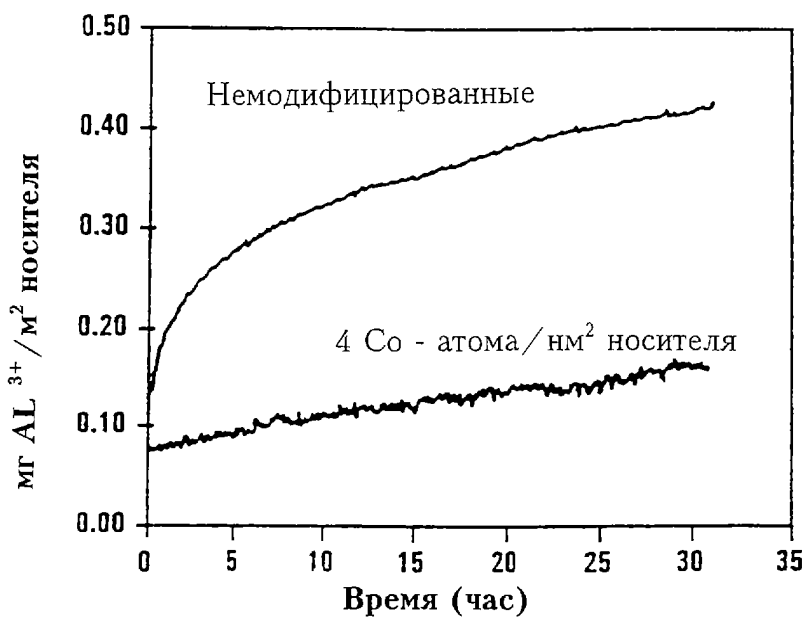


Фиг. 4



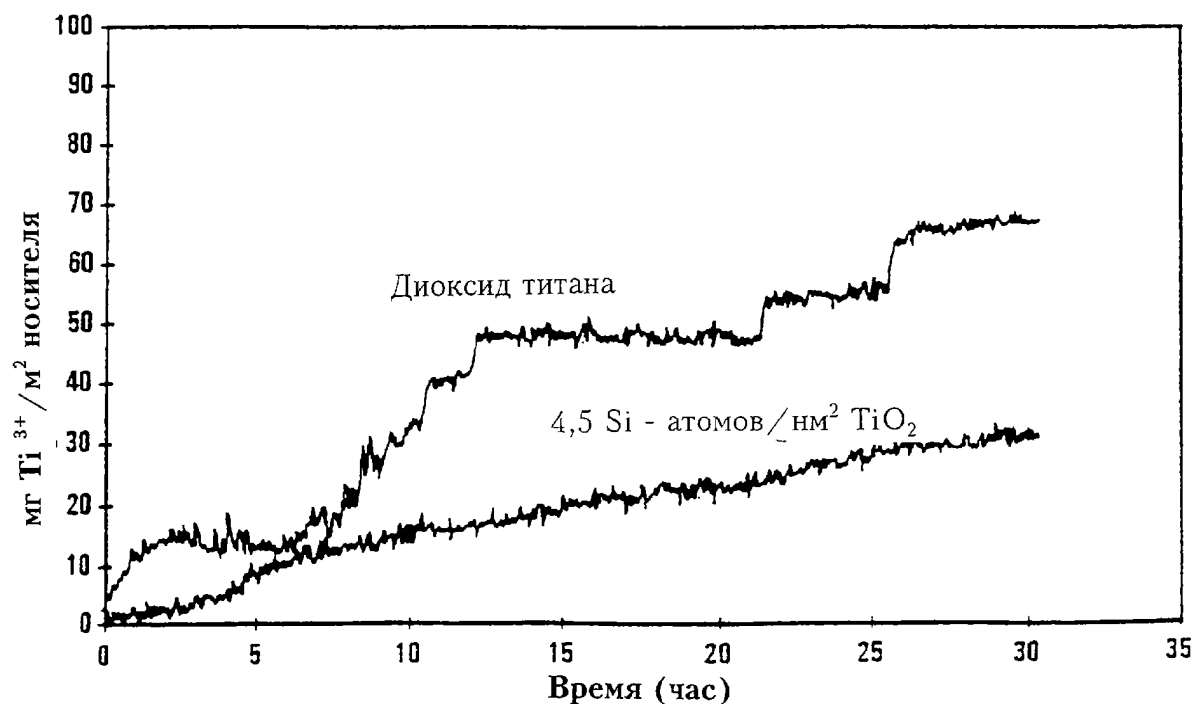
Фиг. 5

Кривые кумулятивного растворения для немодифицированного и модифицированного носителя оксида алюминия при концентрации твердых веществ 2 вес. %



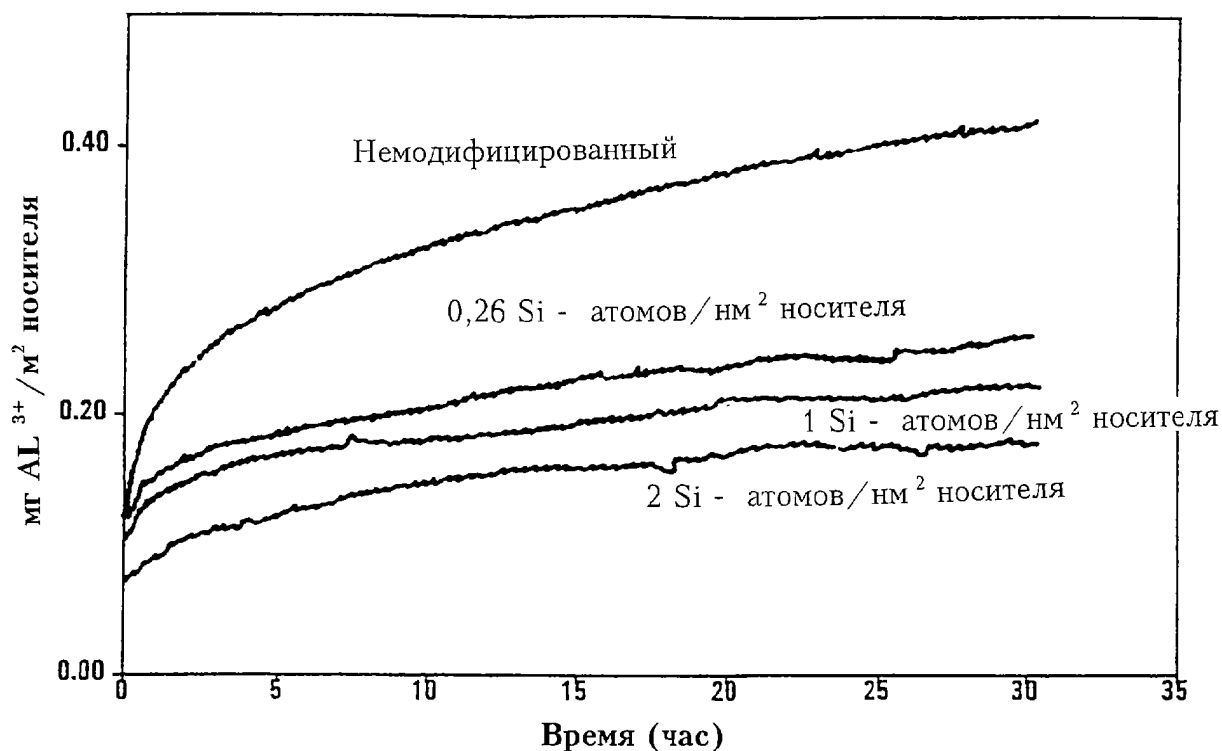
Фиг. 6

Кривые кумулятивного растворения чистого и модифицированного диоксида титана при концентрации твердых веществ 2 вес. %



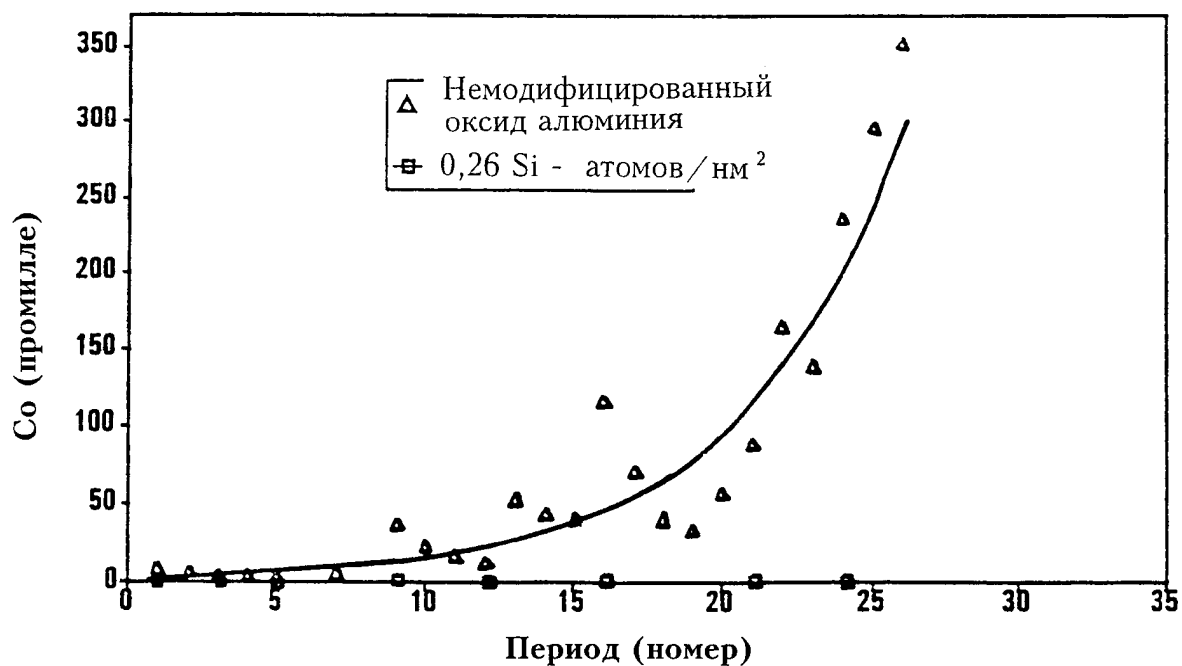
Фиг. 7

Кривые кумулятивного растворения чистого и модифицированного носителя оксида при концентрации твердых веществ 2 вес. %



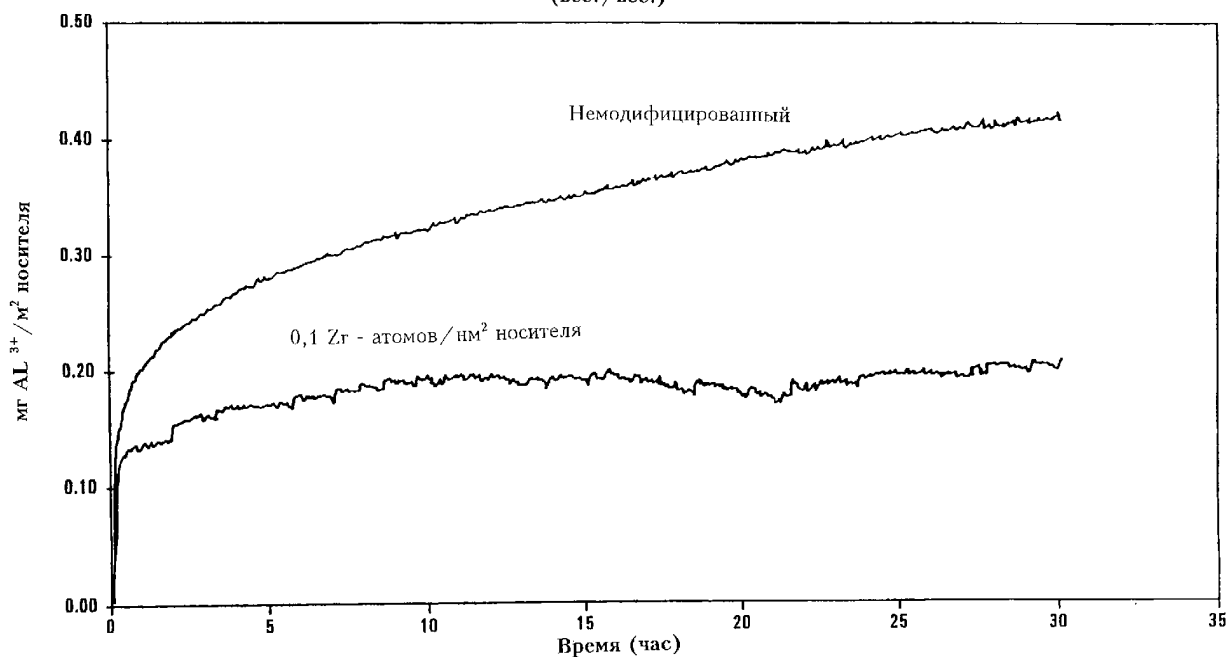
Фиг. 8

Содержание кобальта во вторичном отфильтрованном парафине для катализаторов на чистом и модифицированном носителе



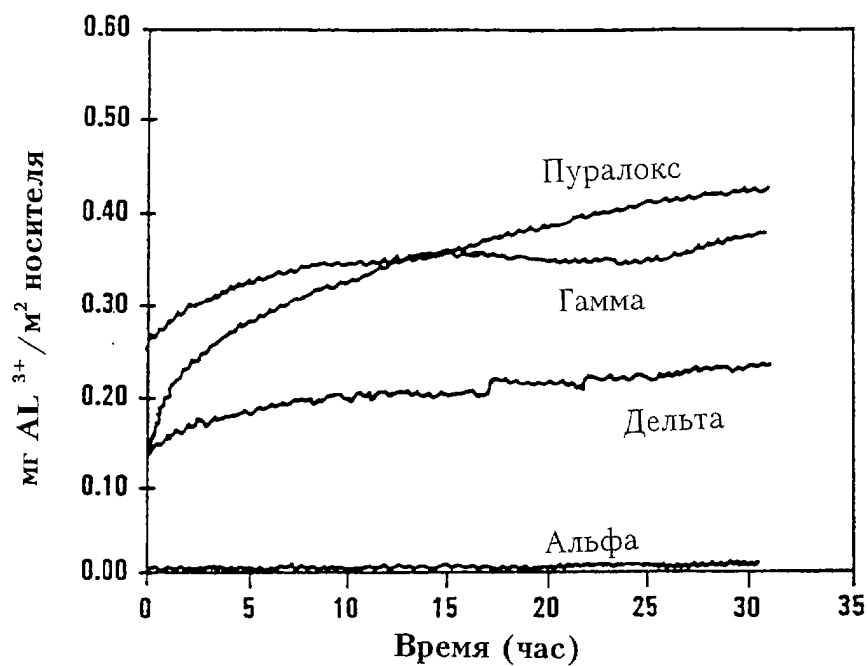
Фиг. 9

Кривые кумулятивного растворения во времени чистого и модифицированного носителя-оксида алюминия при концентрации твердых веществ 2 вес. % (вес./вес.)

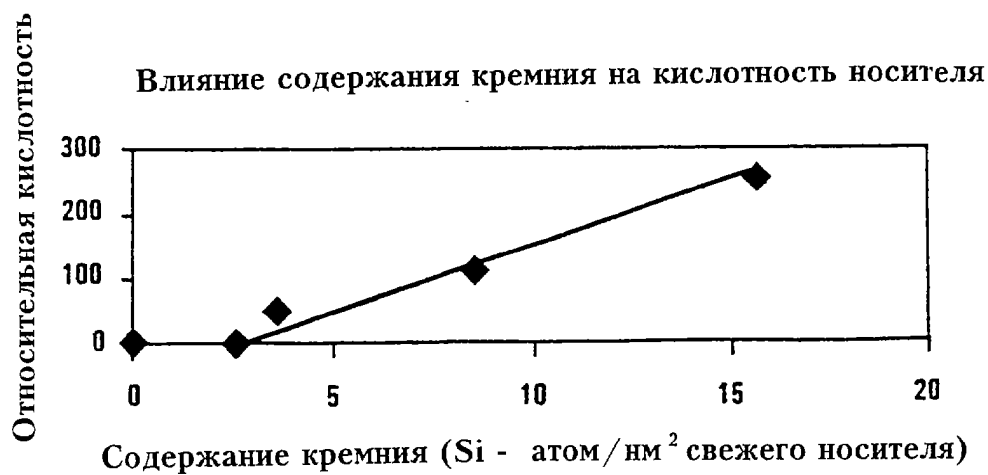


Фиг. 10

Кривые кумулятивного растворения различных фаз кристаллического оксида алюминия при концентрации твердых веществ 2 вес. % (вес./вес.)



Фиг. 11



Фиг. 12