РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 642 451** (13) **C1**

(51) МПК
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01J 23/75 *(2006.01);* ***B01J 21/066*** *(2006.01);* ***B01J 33/00*** *(2006.01);* ***B01J 35/1061*** *(2006.01);* ***C10G 2/00*** *(2006.01)*

(21)(22) Заявка: **2016145414, 06.02.2015**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2015

Дата регистрации:
25.01.2018

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
22.04.2014 CN 201410162615.4

(45) Опубликовано: **25.01.2018** Бюл. № **3**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **22.11.2016**

(86) Заявка PCT:
CN 2015/072402 (06.02.2015)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2015/161701 (29.10.2015)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):
РАО Шаша (CN),
СУН Дэчэн (CN),
ЛЮ Цяньцянь (CN),
ЧЖЭН Шэнькэ (CN)

(73) Патентообладатель(и):
УХАНЬ КАЙДИ ИНДЖИНИРИНГ ТЕКНОЛОДЖИ РИСЕРЧ ИНСТИТЬЮТ КО., ЛТД. (CN)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2334554 C2, 27.09.2008. RU 2292238 C2, 27.01.2007. RU 2226127 C2, 27.03.2004. CN 102836706 A, 26.12.2012. US 20120238442 A1, 20.09.2012. EP 2055380 A1, 06.05.2009.**

(54) КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, ПОКРЫТЫЙ МЕЗОПОРИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Описан катализатор синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, покрытый мезопористым материалом, и способ его получения. Катализатор содержит кремнеземный носитель, насыщенный на поверхности активным компонентом кобальта и селективным промотором циркония; снаружи активный компонент кобальта и селективный промотор циркония покрыт слоем оболочки мезопористого материала. Способ получения включает в себя получение кремнеземного носителя, насыщенного цирконием, получение первичного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта на кремнеземном носителе, приготовление раствора-прекурсора мезопористых материалов, дальнейшее погружение, кристаллизацию, промывку, сушку и прокаливание для получения катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с покрытием мезопористых материалов. Активный компонент покрыт и защищен слоем оболочки мезопористого материала, толщина слоя оболочки регулируется, катализатор имеет длительный срок службы, высокую реакционную способность и хорошую стабильность. Структура пор мезопористых материалов обеспечивает канал для диффузии CO и H_2, селективность в

RU 2642451 C1

RU 2642451 C1

отношении C_5^+ является высокой, и селективность в отношении метана является низкой. Катализатор особенно подходит для суспензионных барботажных колонных реакторов или корпусных реакторов с непрерывным перемешиванием. 2 н. и 20 з.п. ф-лы, 7 ил., 3 табл., 8 пр.

RU 2642451 C1

RU 2642451 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 642 451** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
B01J 23/75 *(2006.01);* ***B01J 21/066*** *(2006.01);* ***B01J 33/00*** *(2006.01);* ***B01J 35/1061*** *(2006.01);* ***C10G 2/00*** *(2006.01)*

(21)(22) Application: **2016145414, 06.02.2015**

(24) Effective date for property rights:
06.02.2015

Registration date:
25.01.2018

Priority:
(30) Convention priority:
22.04.2014 CN 201410162615.4

(45) Date of publication: **25.01.2018** Bull. № **3**

(85) Commencement of national phase: **22.11.2016**

(86) PCT application:
CN 2015/072402 (06.02.2015)

(87) PCT publication:
WO 2015/161701 (29.10.2015)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
RAO, Shasha (CN),
SONG, Dechen (CN),
LIU, Qianqian (CN),
ZHENG, Shenke (CN)

(73) Proprietor(s):
WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. (CN)

RU 2642451 C1

RU 2642451 C1

(54) CATALYST OF FISHER-TROPSH SYNTHESIS BASED ON COBALT COVERED WITH MESOPOROUS MATERIALS AND METHOD OF ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: Fischer-Tropsch synthesis catalyst based on cobalt covered with a mesoporous material and method for its production are described. The catalyst comprises a silica medium, rich in the surface-active component of cobalt and a selective promoter of zirconium; from the outside, the active component of cobalt and a selective promoter of zirconium is covered with a layer of shell mesoporous material. The production method includes obtaining silica media saturated with zirconium, obtaining the primary Fischer-Tropsch synthesis catalyst based on cobalt on the silica medium, the preparation of the solution precursor of the mesoporous materials, further immersion, crystallization, washing, drying, and calcining to obtain the Fischer-Tropsch synthesis catalyst based on cobalt with a coating of the mesoporous materials. The active ingredient is covered and protected by a layer of the mesoporous material shell, the thickness of the shell is regulated, the catalyst has a long lifetime, a high reactivity, and a good stability. The pore structure of the mesoporous materials provides a channel for diffusion of CO and H_2, the selectivity with respect to C_5^+ is high, and the selectivity with respect to methane is low. The catalyst is particularly suitable for slurry bubble column reactors or hull reactors with continuous mixing.

EFFECT: increase in the catalyst activity. 22 cl, 7 dwg, 3 tbl, 8 ex

RU 2642451 C1

RU 2642451 C1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[1] Настоящее изобретение относится к области промышленного каталитического синтеза Фишера-Тропша и, в частности, относится к катализатору на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша и к способу его получения.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[2] Уголь, нефть и природный газ являются важными энергоносителями, от которых зависит существование и развитие человеческой цивилизации, и являются гарантией устойчивого развития национальной экономики, а также безопасности и стабильности. При непрерывной эксплуатации этих энергоносителей энергетический кризис усугубляется, и поэтому актуальной проблемой для ученых являются поиски возобновляемых источников энергии. Китай является страной с крупным сельским хозяйством и имеет большое количество различных видов возобновляемой биомассы. Важным путем решения энергетического кризиса является замена ископаемых источников энергии на энергию возобновляемой биомассы.

[3] Синтез Фишера-Тропша представляет собой процесс, включающий газификацию биомассы в синтез-газ и превращение синтез-газа ($CO+H_2$) в углеводороды в присутствии катализатора. Способ превращения биомассы в синтез-газ и образования разных типов масел с помощью синтеза Фишера-Тропша дает возможность эффективного решения энергетического кризиса.

[4] Основной реакцией синтеза Фишера-Тропша является $CO+2H_2 \rightarrow (-CH_2-)+H_2O$. Поскольку вместе с образованием углеводородов образуется вода, концентрация воды может достигать очень высоких значений в некоторых реакторах с использованием последующего перемешивания, таких как суспензионный реактор. В настоящее время, в наиболее широко применяемом промышленном катализаторе синтеза Фишера-Тропша используются железо и кобальт в качестве активных компонентов. Для катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша металлический кобальт является активным компонентом, который может окисляться и деактивироваться водным продуктом, составляющим 50% масс. от общего количества продуктов. Кроме того, чем выше конверсия CO, тем более значительной является деактивация. Например, Bertole et al. (J.Catal., 2002, 210: 84-96) отмечает, что вода приводит к деактивации катализатора на основе Co без подложки, поскольку высокое давление воды (> 0,4 МПа) легко приводит к спеканию катализатора, удельная поверхность кобальта уменьшается и активность металла снижается или абсорбция CO на поверхности катализатора снижается. Batholomew (Appl. Catal. A, 2001, 212.17-60) также придерживается мнения о том, что водяной пар увеличивает скорость спекания катализатора без подложки. Поскольку катализатор на основе кобальта имеет относительно высокую стоимость производства, существуют высокие требования к стабильности, активности и селективности катализатора и, следовательно, крайне необходимо получение нечувствительного к воде катализатора.

[5] В китайской патентной публикации CN 101203304 A описан катализатор на основе кобальта, включающий оксидный носитель. Оксидный носитель содержит алюминий и 0,01-20% масс. лития, при этом литий существует в виде алюмината лития. Такой носитель, содержащий алюминат лития, имеет улучшенную водостойкость, снижает образование тетраоксида диалюминия-кобальта и обладает высокой активностью и селективностью в отношении C_5^+. Однако получение носителя является сложным и требует прокаливания при 700-1000°C в течение длительного времени.

[6] В китайской патентной публикации CN 1785515 A описан катализатор для синтеза средних дистиллятов из сингаза. В катализаторе используется мезопористый диоксид циркония в качестве носителя. Катализатор содержит 5-35% масс. металлического кобальта, 0-2% масс. благородного металла и 0-10% масс. оксида неблагородного металла. Катализатор имеет высокую активность, хорошую стабильность, высокую селективность в отношении углеводородов, содержащих от 11 до 20 атомов углерода, и хорошие механические свойства. Однако получение мезопористого диоксида циркония является сложным и дорогостоящим.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[7] С учетом описанных выше проблем одной целью изобретения является предложить катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша и способ его получения. Катализатор имеет длительный срок службы, хорошую стабильность и регулируемую толщину слоя оболочки.

[8] Для достижения указанной выше цели в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения предлагается катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша. Катализатор содержит кремнеземный носитель. Поверхность кремнеземного носителя насыщена активным компонентом - кобальтом и селективным промотором - цирконием. Снаружи активный компонент кобальта и селективный промотор циркония покрыты слоем оболочки мезопористого материала.

[9] Катализатор изобретения получают с помощью первоначального насыщения активным компонентом поверхности кремнеземного носителя путем импрегнирования, и покрытия активного компонента снаружи мезопористым материалом, имеющим регулярные каналы пор, при этом толщина слоя оболочки мезопористого материала регулируется изменением параметров. Толщина слоя оболочки мезопористого материала может быть в диапазоне 1,8-13 мкм и более предпочтительно в диапазоне 2,0-6,0 мкм. Таким образом, слой оболочки мезопористого материала инкапсулирует активный компонент внутри каналов пор, что позволяет избежать агрегирования и слущивания активного компонента, и в то же время регулярные каналы пор мезопористого материала обеспечивают каналы массопереноса для CO и H_2, гарантируя высокую реакционную способность катализатора.

[10] Предпочтительно, чтобы избежать снижения активности катализатора из-за слущивания активного компонента в процессе реакции или в процессе переноса и чтобы предотвратить окисление и деактивацию водой, образованной в реакции, активного металла Co, слой оболочки мезопористого материала покрывают гидрофобным слоем органического соединения.

[11] Предпочтительно кремнеземным носителем является неорганический силикагель.

[12] Предпочтительно неорганический силикагель имеет удельную поверхность 150-350 $м^2$/г, средний размер пор 3-50 нм, объем пор 0,7-1,7 мл/г и размер частицы 20-200 мкм.

[13] Предпочтительно удельная поверхность неорганического силикагеля составляет 200-300 $м^2$/г, средний размер пор неорганического силикагеля составляет 8-13 нм, объем пор неорганического силикагеля составляет 0,75-1,3 мл/г и размер частицы неорганического силикагеля составляет 40-150 мкм.

[14] Предпочтительно содержание активного компонента кобальта составляет 10-25% масс. от общей массы катализатора и содержание селективного промотора циркония составляет 5-10% масс. от общей массы катализатора.

[15] Предпочтительно содержание активного компонента кобальта составляет 15-20% масс. от общей массы катализатора и содержание селективного промотора циркония составляет 5-8% масс. от общей массы катализатора.

[16] Предпочтительно содержание активного компонента кобальта составляет 20-25% масс. от общей массы катализатора и содержание селективного промотора циркония составляет 8-10% масс. от общей массы катализатора.

[17] Предпочтительно катализатор имеет удельную поверхность 150-400 $м^2$/г, средний размер пор 2-40 нм и объем пор 0,5-1,4 мл/г.

[18] Предпочтительно катализатор имеет удельную поверхность 250-350 $м^2$/г, средний размер пор 3-9 нм и объем пор 0,6-1,0 мл/г.

[19] Также предложен способ получения указанного выше катализатора. Способ включает в себя:

[20] 1) импрегнирование кремнеземного носителя в водном растворе соли циркония, выдерживание образующейся в результате первой смеси в течение 12-24 ч, высушивание первой смеси при температуре 70-120°С в течение 8-24 ч, прокаливание первой смеси при температуре 400-500°С в течение 3-12 ч с получением насыщенного цирконием кремнеземного носителя;

[21] 2) импрегнирование насыщенного цирконием кремнеземного носителя в водном растворе соли кобальта, выдерживание образующейся в результате второй смеси в течение 12-24 ч, высушивание второй смеси при температуре 70-120°С в течение 8-24 ч, прокаливание второй смеси при температуре 400-500°С в течение 3-12 ч с получением первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша;

[22] 3) растворение темплата P123 в растворе азотной кислоты, равномерное перемешивание образующейся в результате третьей смеси, добавление тетраэтилортосиликата в третью смесь и непрерывное перемешивание в течение 12-30 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала;

[23] 4) импрегнирование первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша в растворе-предшественнике мезопористого материала с образованием четвертой смеси; и кристаллизацию, промывку, высушивание и прокаливание четвертой смеси для получения катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша.

[24] Предпочтительно способ также включает в себя: 5) импрегнирование катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша в гидрофобном органическом растворе, изолирование образующейся в результате пятой смеси в течение 3-12 ч и выбор органического растворителя для промывки пятой смеси, высушивание пятой смеси при температуре 60-90°С в течение 3-8 ч с получением катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала, обладающего гидрофобными свойствами.

[25] Предпочтительно соль циркония в 1) является нитратом циркония или цирконилнитратом и предпочтительно цирконилнитратом.

[26] Предпочтительно соль кобальта в 2) является карбонатом кобальта или нитратом кобальта и предпочтительно нитратом кобальта.

[27] Предпочтительно в 3) концентрация раствора азотной кислоты составляет 1-2 моль/л; третью смесь перемешивают при температуре 25-45°С до получения осветленного раствора. Тетраэтилортосиликат добавляют в осветленный раствор и продолжают перемешивание в течение 12-24 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала.

[28] Темплат P123 содержит известный триблоксополимер, т.е. полиоксиэтилен-

полиоксипропилен-полиоксиэтилен, имеющий молекулярную формулу PEO-PPO-PEO и общую формулу $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$.

[29] Предпочтительно в 4) кристаллизацию осуществляют при температуре 80-130°C в течение 20-100 ч при скорости вращения 7-20 об/мин. Промывку осуществляют с помощью деионизированной воды до тех пор, пока четвертая смесь не станет нейтральной. Высушивание осуществляют при температуре 80-120°C в течение 10-20 ч. Прокаливание осуществляют при температуре 400-550°C в течение 5-12 ч.

[30] Предпочтительно в 4) кристаллизацию осуществляют при температуре 90-120°C в течение 30-80 ч при скорости вращения 7-15 об/мин.

[31] Предпочтительно в 5) гидрофобный органический раствор представляет собой раствор, выбранный из группы, состоящей из полиметилтриэтоксисилана, γ-аминопропилтриэтоксисилана и триметилхлорсилана.

[32] Предпочтительно в 5) гидрофобный органический раствор представляет собой раствор, выбранный из группы, состоящей из н-гексана, ацетона и этанола.

[33] Предпочтительно в 5) катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша импрегнируют в гидрофобном органическом растворе и изолируют на 3-8 ч и после этого промывают органическим растворителем 2-3 раза.

[34] Преимущества катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша и способа его получения в соответствии с вариантами осуществления изобретения резюмируются ниже.

[35] Катализатор на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша, полученный по изобретению, преодолевает ограничения традиционного катализатора на основе кобальта и катализатора по типу «яичной скорлупы». С помощью первоначального нанесения слоя оболочки мезопористого материала на поверхность катализатора и регулирования толщины слоя оболочки технологическими параметрами, активный компонент катализатора становится защищенным, и в то же время структура каналов пор мезопористого материала обеспечивает каналы для диффузии CO и H_2. Кроме того, введение супергидрофобных органических молекул в слой оболочки мезопористого материала позволяет эффективно останавливать проникновение молекул воды внутрь каналов.

[36] Предотвращается не только слущивание активного компонента в процессе трения, активации или переноса катализатора, но также исключается влияние пара на катализатор в ходе реакции. В связи с этим стабильность катализатора значительно улучшается, срок службы катализатора эффективно увеличивается и перспективы промышленного применения катализатора являются хорошими. Катализатор на основе Co по изобретению обладает длительным сроком службы, высокой реакционной способностью, хорошей стабильностью, высокой селективностью в отношении C_5^+ и низкой селективностью в отношении метана и поэтому особенно подходит для суспензионного барботажного колонного реактора или суспензионного реактора с непрерывным перемешиванием.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[37] Изобретение описывается ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

[38] на фиг.1 представлена схема технологического процесса получения катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша;

[39] на фиг.2 представлено ТЕМ-изображение, иллюстрирующее толщину слоя

оболочки катализатора B;

[40] на фиг.3 представлено TEM-изображение, иллюстрирующее толщину слоя оболочки катализатора C;

[41] на фиг.4 представлено TEM-изображение, иллюстрирующее толщину слоя оболочки катализатора D;

[42] на фиг.5 представлено TEM-изображение, иллюстрирующее толщину слоя оболочки катализатора E;

[43] на фиг.6 представлено TEM-изображение, иллюстрирующее толщину слоя оболочки катализатора F; и

[44] на фиг.7 представлено TEM-изображение, иллюстрирующее толщину слоя оболочки катализатора G.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[45] Для дополнительной иллюстрации изобретения ниже приводятся эксперименты, подробно описывающие катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша. Следует отметить, что следующие примеры предназначены для описания, а не для ограничения изобретения.

Пример 1. Получение катализатора B

[46] Катализатор B содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора и слой оболочки мезопористого материала. Содержание Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс.

[47] Получение катализатора B осуществлялось следующим образом:

[48] 1) 30 г неорганического силикагелевого носителя, имеющего удельную поверхность 280 $м^2$/г, объем пор 1,25 мл/г, средний размер пор 13,6 нм и размер частицы 40 мкм, импрегнировали в 45 мл водного раствора, содержащего 5,07 г $ZrO(NO_3)_2$, с получением первой смеси. Первую смесь затем выдерживали в течение 16 ч, высушивали при 110°C в течение 8 ч и прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 10 ч для получения насыщенного цирконием неорганического силикагелевого носителя.

[49] 2) Насыщенный цирконием неорганический силикагелевый носитель импрегнировали в 63 мл водного раствора, содержащего 39,43 г $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, с образованием второй смеси. После этого вторую смесь выдерживали на воздухе в течение 16 ч, высушивали при 110°C в течение 8 ч и прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 10 ч с получением первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша.

[50] 3) 4 г темплата P123 растворяли в 140 мл раствора азотной кислоты, имеющего концентрацию 2 моль/л, с образованием третьей смеси. Третью смесь затем перемешивали при 35°C до получения осветленного раствора. 8,4 г тетраэтилортосиликата добавляли в осветленный раствор и продолжали перемешивание в течение 24 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала.

[51] 4) Раствор-прекурсор мезопористого материала переносили в чистый тефлоновый реактор. 10 г первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в растворе-прекурсоре мезопористого материала с образованием четвертой смеси. Четвертую смесь затем помещали в устройство для гидротермического синтеза, кристаллизовали при 130°C в течение 20 ч при скорости вращения 7 об/мин. После этого четвертую смесь промывали деионизированной водой до нейтральной реакции, высушивали при 100°C в течение 12 ч и прокаливали при 550°C в течение 5 ч для получения катализатора B, т.е. катализатора на основе кобальта с покрытием из

мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша.

[52] С помощью определения было установлено, что катализатор B имеет удельную поверхность 291 $м^2$/г, объем пор 1,16 мл/г, средний размер пор 10,6 нм, и толщину слоя оболочки 1,8 мкм. Толщина слоя оболочки катализатора B проиллюстрирована на ТЕМ-изображении, показанном на фиг.2.

Пример 2. Получение катализатора C

[53] Катализатор C содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора и слой оболочки мезопористого материала, как проиллюстрировано в примере 1. Содержание Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс.

[54] Получение катализатора C является по существу таким же, как и в примере 1, за исключением того, что время кристаллизации в 3) в данном случае составляло 60 ч.

[55] С помощью определения было установлено, что катализатор C имеет удельную поверхность 301 $м^2$/г, объем пор 0,98 мл/г, средний размер пор 9,5 нм и толщину слоя оболочки 5 мкм. Толщина слоя оболочки катализатора C проиллюстрирована на ТЕМ-изображении, показанном на фиг.3.

Пример 3. Получение катализатора D

[56] Катализатор D содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора и слой оболочки мезопористого материала, как проиллюстрировано в примере 1. Содержание Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс. Катализатор D имеет удельную поверхность 320 $м^2$/г, объем пор 1,02 мл/г, средний размер пор 8,9 нм и толщину слоя оболочки 13 мкм.

[57] Получение катализатора D является по существу таким же, как и в примере 1, за исключением того, что время кристаллизации в 3) в данном случае составляло 100 ч. Толщина слоя оболочки катализатора D проиллюстрирована на ТЕМ-изображении, показанном на фиг.4.

Пример 4. Получение катализатора E

[58] Катализатор E содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора, слой оболочки мезопористого материала и слой гидрофобного органического соединения триметилхлорсилана. Содержание Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс.

[59] Получение катализатора E осуществлялось следующим образом:

[60] 1) 30 г неорганического силикагелевого носителя, имеющего удельную поверхность 280 $м^2$/г, объем пор 1,25 мл/г, средний размер пор 13,6 нм и размер частицы 40 мкм, импрегнировали в 45 мл водного раствора, содержащего 5,07 г $ZrO(NO_3)_2$, с получением первой смеси. Первую смесь затем выдерживали в течение 16 ч, высушивали при 110°C в течение 8 ч и прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 10 ч для получения насыщенного цирконием неорганического силикагелевого носителя.

[61] 2) Насыщенный цирконием неорганический силикагелевый носитель импрегнировали в 63 мл водного раствора, содержащего 39,43 г $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, с образованием второй смеси. После этого вторую смесь выдерживали на воздухе в течение 16 ч, высушивали при 110°C в течение 8 ч и прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 10 ч с получением первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша.

[62] 3) Наносили покрытие слоя оболочки мезопористого материала: 4 г темплата

P123 растворяли в 140 мл раствора азотной кислоты, имеющего концентрацию 2 моль/л, с образованием третьей смеси. Третью смесь затем перемешивали при 35°C до получения осветленного раствора. 8,4 г тетраэтилортосиликата добавляли в осветленный раствор и продолжали перемешивание в течение 24 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала.

[63] 4) Раствор-прекурсор мезопористого материала переносили в чистый тефлоновый реактор. 10 г первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в растворе-прекурсоре мезопористого материала с образованием четвертой смеси. Четвертую смесь затем помещали в устройство для гидротермического синтеза, кристаллизовали при 130°C в течение 20 ч при скорости вращения 7 об/мин. После этого четвертую смесь промывали деионизированной водой до нейтральной реакции, высушивали при 100°C в течение 12 ч и прокаливали при 550°C в течение 5 ч для получения катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша.

[64] 5) Катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в 200 мл раствора триметилхлорсилана и изолировали на 8 ч. Образованную в результате пятую смесь промывали далее безводным этанолом 2 раза, высушивали при 80°C в течение 8 ч для получения катализатора E, т.е. катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала, обладающего гидрофобными свойствами.

[65] С помощью определения было установлено, что катализатор E имеет удельную поверхность 279 $м^2$/г, объем пор 0,86 мл/г, средний размер пор 8,2 нм и толщину слоя оболочки 2,5 мкм. Толщина слоя оболочки катализатора E проиллюстрирована на TEM-изображении, показанном на фиг.5.

Пример 5. Получение катализатора F

[66] Катализатор F содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора, слой оболочки мезопористого материала и слой гидрофобного органического соединения полиметилтриэтоксисилана. Содержание Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс.

[67] Получение катализатора F является по существу таким же, как и в примере 4, за исключением того, что полиметилтриэтоксисилан используется вместо триметилхлорсилана примера 4 в качестве материала для слоя гидрофобного органического соединения.

[68] С помощью определения было установлено, что катализатор F имеет удельную поверхность 282 $м^2$/г, объем пор 0,91 мл/г, средний размер пор 7,9 нм и толщину слоя оболочки 2,1 мкм. Толщина слоя оболочки катализатора F проиллюстрирована на TEM-изображении, показанном на фиг.6.

Пример 6. Получение катализатора G

[69] Катализатор G содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора, слой оболочки мезопористого материала и слой гидрофобного органического соединения γ-аминопропилтриэтоксисилана. Содержание Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс.

[70] Получение катализатора G является по существу таким же, как и в примере 4, за исключением того, что γ-аминопропилтриэтоксисилан используется вместо триметилхлорсилана примера 4 в качестве материала для слоя гидрофобного органического соединения.

[71] С помощью определения было установлено, что катализатор G имеет удельную

поверхность 280 $м^2$/г, объем пор 0,83 мл/г, средний размер пор 8,5 нм и толщину слоя оболочки 2,3 мкм. Толщина слоя оболочки катализатора G проиллюстрирована на ТЕМ-изображении, показанном на фиг.7.

Пример 7. Получение катализатора H

[72] Катализатор H содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора, слой оболочки мезопористого материала и слой гидрофобного органического соединения γ-аминопропилтриэтоксисилана. Содержание Zr составляет 8% масс., и содержание Co составляет 25% масс.

[73] Получение катализатора H осуществлялось следующим образом:

[74] 1) 30 г неорганического силикагелевого носителя, имеющего удельную поверхность 150 $м^2$/г, объем пор 1,3 мл/г, средний размер пор 8 нм и размер частицы 90 мкм, импрегнировали в 45 мл водного раствора, содержащего 16,74 г $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, с получением первой смеси. Первую смесь затем выдерживали на воздухе в течение 24 ч, высушивали при 120°C в течение 10 ч и прокаливали в муфельной печи при 500°C в течение 3 ч для получения насыщенного цирконием неорганического силикагелевого носителя.

[75] 2) Насыщенный цирконием неорганический силикагелевый носитель импрегнировали в 63 мл водного раствора, содержащего 22,5 г $CoCO_3$, с образованием второй смеси. После этого вторую смесь выдерживали на воздухе в течение 24 ч, высушивали при 120°C в течение 10 ч и прокаливали в муфельной печи при 500°C в течение 3 ч с получением первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша.

[76] 3) Наносили покрытие слоя оболочки мезопористого материала: 4 г темплата P123 растворяли в 140 мл раствора азотной кислоты, имеющего концентрацию 1 моль/л, с образованием третьей смеси. Третью смесь затем перемешивали при 45°C до получения осветленного раствора. 8,4 г тетраэтилортосиликата добавляли в осветленный раствор и продолжали перемешивание в течение 12 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала.

[77] 4) Раствор-прекурсор мезопористого материала переносили в чистый тефлоновый реактор. 10 г первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в растворе-прекурсоре мезопористого материала с образованием четвертой смеси. Четвертую смесь затем помещали в устройство для гидротермического синтеза, кристаллизовали при 100°C в течение 24 ч при скорости вращения 10 об/мин. После этого четвертую смесь промывали деионизированной водой до нейтральной реакции, высушивали при 80°C в течение 20 ч и прокаливали при 400°C в течение 12 ч для получения катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша.

[78] 5) Катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в 200 мл раствора γ-аминопропилтриэтоксисилана и изолировали на 3 ч. Полученную в результате пятую смесь далее промывали н-гексаном 3 раза, высушивали при 60°C в течение 3 ч для получения катализатора H, т.е. катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала, обладающего гидрофобными свойствами.

[79] С помощью определения было установлено, что катализатор H имеет удельную поверхность 200 $м^2$/г, объем пор 1,0 мл/г, средний размер пор 4,0 нм и толщину слоя оболочки 2,0 мкм.

Пример 8. Получение катализатора I

[80] Катализатор I содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента, Zr в качестве промотора, слой оболочки мезопористого материала и слой гидрофобного органического соединения γ-аминопропилтриэтоксисилана. Содержание Zr составляет 10% масс., и содержание Co составляет 10% масс.

[81] Получение катализатора I осуществлялось следующим образом:

[82] 1) 30 г неорганического силикагелевого носителя, имеющего удельную поверхность 300 $м^2$/г, объем пор 0,75 мл/г, средний размер пор 13 нм и размер частицы 150 мкм, импрегнировали в 45 мл водного раствора, содержащего 9,5 г цирконилнитрата, с получением первой смеси. Первую смесь затем выдерживали на воздухе в течение 12 ч, высушивали при 70°C в течение 24 ч и прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение 12 ч для получения насыщенного цирконием неорганического силикагелевого носителя.

[83] 2) Насыщенный цирконием неорганический силикагелевый носитель импрегнировали в 63 мл водного раствора, содержащего 7,55 г $CoCO_3$, с образованием второй смеси. После этого вторую смесь выдерживали на воздухе в течение 12 ч, высушивали при 70°C в течение 24 ч и прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение 12 ч с получением первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша.

[84] 3) Наносили покрытие слоя оболочки мезопористого материала: 4 г темплата P123 растворяли в 140 мл раствора азотной кислоты, имеющего концентрацию 2 моль/л, с образованием третьей смеси. Третью смесь затем перемешивали при 25°C до получения осветленного раствора. 8,4 г тетраэтилортосиликата добавляли в осветленный раствор и продолжали перемешивание в течение 30 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала.

[85] 4) Раствор-прекурсор мезопористого материала переносили в чистый тефлоновый реактор. 10 г первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в растворе-прекурсоре мезопористого материала с образованием четвертой смеси. Четвертую смесь затем помещали в устройство для гидротермического синтеза, кристаллизовали при 80°C в течение 70 ч при скорости вращения 15 об/мин. После этого четвертую смесь промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали при 120°C в течение 10 ч и прокаливали при 500°C в течение 8 ч для получения катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша.

[86] 5) Катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша импрегнировали в 200 мл раствора γ-аминопропилтриэтоксисилана и изолировали на 15 ч. Полученную в результате пятую смесь далее промывали ацетоном 2 раза, высушивали при 90°C в течение 5 ч для получения катализатора I, т.е. катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала, обладающего гидрофобными свойствами.

[87] С помощью определения было установлено, что катализатор I имеет удельную поверхность 350 $м^2$/г, объем пор 0,6 мл/г, средний размер пор 9 нм и толщину слоя оболочки 6 мкм.

Сравнительный пример 1. Традиционный катализатор A

[88] Традиционый катализатор A содержит: неорганический силикагель в качестве носителя, Co в качестве активного компонента и Zr в качестве промотора. Содержание

Zr составляет 5% масс., и содержание Co составляет 20% масс.

[89] Получение катализатора A осуществлялось следующим образом:

[90] 1) 30 г неорганического силикагелевого носителя, имеющего удельную поверхность 280 $м^2$/г, объем пор 1,25 мл/г, средний размер пор 13,6 нм и размер частицы 40 мкм, импрегнировали в 45 мл водного раствора, содержащего 5,07 г $ZrO(NO_3)_2$, с получением первой смеси. Первую смесь затем выдерживали в течение 16 ч, высушивали при 110°C в течение 8 ч и прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 10 ч для получения насыщенного цирконием неорганического силикагелевого носителя.

[91] 2) Насыщенный цирконием неорганический силикагелевый носитель импрегнировали в 63 мл водного раствора, содержащего 39,43 г $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, с образованием второй смеси. После этого вторую смесь выдерживали на воздухе в течение 16 ч, высушивали при 110°C в течение 8 ч и прокаливали в муфельной печи при 450°C в течение 10 ч с получением катализатора A на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша.

[92] Оценочные результаты синтеза жидких углеводородов с использованием биомассы соответственно в присутствии катализаторов B-I и традиционного катализатора A сравниваются в таблице 1.

[93] Из таблицы 1 понятно, что когда традиционный катализатор покрыт слоем оболочки мезопористого материала, конверсия CO не меняется видимым образом и составляет приблизительно 55-65% масс. Это происходит преимущественно потому, что хотя слой оболочки мезопористого материала имеет определенную толщину, размер частиц катализатора относительно мал, сопротивление массопереносу также является относительно низким, и слой оболочки мезопористого материала обеспечивает каналы массопереноса для H_2 и CO. В то же время селективность в отношении жидких углеводородов немного повышается и селективность в отношении метана немного понижается, что может объясняться тем, что слой оболочки мезопористого материала способен предотвращать слущивание активного компонента в результате трения в процессе активации и переноса. Кроме того, слой оболочки мезопористого материала способен остановить непосредственный контакт основной массы воды с активными центрами. После модификации гидрофобным органическим веществом поверхности слоя оболочки, селективность в отношении жидких углеводородов увеличивается, и селективность в отношении метана явно уменьшается, что означает, что введение гидрофобного вещества в слой оболочки мезопористого материала способно эффективно предотвращать окисление катализатора водой и деактивацию. Как только маленькая молекула воды будет образована, она вытесняется из слоя оболочки и гидрофобного слоя органического соединения. Таким образом, катализатор на основе кобальта, получаемый в настоящем изобретении, обладает сравнительно высокой реакционной способностью, высокой селективностью в отношении C_5^+ и низкой селективностью в отношении метана.

[94] В частности, после введения гидрофобного вещества в слой оболочки мезопористого материала селективность в отношении жидких углеводородов улучшается весьма значительно. Поскольку молекулярная структура органического соединения в модифицированном катализаторе F относительно меньше, гидрофобность модифицированного катализатора F относительно хуже, чем у катализаторов E и G. Стоимость органического соединения в модифицированном катализаторе E выше, чем в модифицированном катализаторе G, и оно является легколетучим и имеет сильную коррозийную способность. Катализатор H имеет относительно низкую удельную

поверхность и размер пор, и его активность и селективность в отношении углеводородов оказываются несколько ниже. Катализатор I имеет сравнительно большой размер частиц и толстый слой оболочки, некоторое сопротивление массопереносу и пониженную конверсию CO, однако время кристаллизации катализатора I является относительно большим. Исходя из указанного выше, катализатор G превосходит катализаторы E, F, H и I.

Таблица 1 - Сравнение активностей и селективностей катализаторов A-I

Катализатор	X_{CO}/%	$S(CH_4)$/%	$S(C_2-C_4)$%	$S(C_5^+)$/%	$S(CO_2)$/%
A	60,3	14,5	7,1	76,9	1,5
B	61,0	10,6	7,1	81,1	1,2
C	60,5	10,2	7,5	81,0	1,3
D	60,0	10,7	7,0	80,9	1,4
E	62,4	5,5	6,3	87,2	1,0
F	63,1	9,2	6,9	82,9	1,0
G	64,5	5,2	6,3	87,5	0,9
H	60,0	7,6	7,1	84,3	1,0
I	55,3	7,8	7,5	83,8	0,9

[95] Для лучшего объяснения преимущества настоящего изобретения проводили исследование долговременной стабильности традиционного катализатора A и катализаторов B и G по изобретению, результаты которого приводятся в таблице 2 и таблице 3.

Таблица 2. Сравнение конверсии CO разных катализаторов после длительной эксплуатации

Катализатор	t=500 ч	t=800 ч	t=1000 ч	t=1500 ч	t=2000 ч	t=2500 ч
A	60,3%	58,6%	50,4%	40,3%	31,8%	25,8%
B	61,0%	60,9%	59,9%	56,9%	50,2%	40,1%
G	64,5%	64,4%	64,3%	63,9%	62,2%	60,1%

Таблица 3. Сравнение селективности в отношении жидких углеводородов (C5+) разных катализаторов после длительной эксплуатации

Катализатор	t=500 ч	t=800 ч	t=1000 ч	t=1500 ч	t=2000 ч	t=2500 ч
A	76,9%	76,8%	71,3%	63,5%	58,1%	53,5%
B	81,0%	81,1%	79,5%	76,4%	70,6%	67,8%
G	87,4%	87,5%	87,5%	86,5%	85,9%	84,9%

[96] Из таблицы 2 и таблицы 3 следует, что, когда время реакции для традиционного катализатора A в отсутствие какой-либо модификации достигает 800 ч, активность традиционного катализатора A начинает уменьшаться, что может быть связано со слущиванием Co на поверхности катализатора под действием трения после длительного перемешивания; и вода, образующаяся в результате реакции, приводит к окислению и деактивации катализатора. Когда традиционный катализатор покрывают слоем оболочки мезопористого материала для получения катализаторов B и G, время реакции увеличивается до 1500 ч и конверсия CO по-прежнему остается свыше 55%. Это, вероятно, связано с тем, что слой оболочки катализатора способен защитить активные центры катализатора и предотвратить слущивание металлического компонента катализатора под действием трения. В частности, для катализатора G, модифицированного гидрофобными органическими веществами, когда реакция осуществляется в течение 2500 ч, активность катализатора все еще остается высокой, и конверсия CO по-прежнему составляет приблизительно 60%, и селективность в

отношении жидких углеводородов составляет приблизительно 85%, что указывает на то, что срок службы катализатора очевидно повышается. Это связано с тем, что введение гидрофобной группы в слой оболочки мезопористого материала способно эффективно предотвратить слущивание металлического компонента с катализатора и эффективно предотвратить контактирование активных центров с водой, что в противном случае может привести к деактивации катализатора. Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что катализатор на основе Co, полученный в соответствии с настоящим изобретением, имеет высокую стабильность и существенно больший срок службы.

(57) Формула изобретения

1. Катализатор на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша, содержащий кремнеземный носитель, отличающийся тем, что

поверхность кремнеземного носителя насыщена активным компонентом - кобальтом и селективным промотором - цирконием; и

снаружи активного компонента кобальта и селективного промотора циркония нанесен слой оболочки мезопористого материала.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, чтослой оболочки мезопористого материала покрыт гидрофобным слоем органического соединения.

3. Катализатор по п.1 или 2, отличающийся тем, что кремнеземным носителем является неорганический силикагель.

4. Катализатор по п.3, отличающийся тем, что неорганический силикагель имеет удельную поверхность 150-350 $м^2$/г, средний размер пор 3-50 нм, объем пор 0,7-1,7 мл/г и размер частицы 20-200 мкм.

5. Катализатор по п.4, отличающийся тем, что удельная поверхность неорганического силикагеля составляет 200-300 $м^2$/г, средний размер пор неорганического силикагеля составляет 8-13 нм, объем пор неорганического силикагеля составляет 0,75-1,3 мл/г и размер частицы неорганического силикагеля составляет 40-150 мкм.

6. Катализатор по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание активного компонента кобальта составляет 10-25 мас.% от общей массы катализатора и содержание селективного промотора циркония составляет 5-10 мас.% от общей массы катализатора.

7. Катализатор по п.6, отличающийся тем, чтосодержание активного компонента кобальта составляет 15-20 мас.% от общей массы катализатора и содержание селективного промотора циркония составляет 5-8 мас.% от общей массы катализатора.

8. Катализатор по п.6, отличающийся тем, чтосодержание активного компонента кобальта составляет 20-25 мас.% от общей массы катализатора и содержание селективного промотора циркония составляет 8-10 мас.% от общей массы катализатора.

9. Катализатор по п.1 или 2, отличающийся тем, чтотолщина слоя оболочки мезопористого материала составляет 1,8-13 мкм.

10. Катализатор по п.9, отличающийся тем, чтотолщина слоя оболочки мезопористого материала составляет 2,0-6,0 мкм.

11. Катализатор по п.1 или 2, отличающийся тем, чтокатализатор имеет удельную поверхность 150-400 $м^2$/г, средний размер пор 2-40 нм и объем пор 0,5-1,4 мл/г.

12. Катализатор по п.11, отличающийся тем, что катализатор имеет удельную поверхность 250-350 $м^2$/г, средний размер пор 3-9 нм и объем пор 0,6-1,0 мл/г.

13. Способ получения катализатора по п.1, включающий в себя:

1) импрегнирование кремнеземного носителя в водном растворе соли циркония, выдерживание образующейся в результате первой смеси в течение 12-24 ч, высушивание

первой смеси при температуре 70-120 °С в течение 8-24 ч, прокаливание первой смеси при температуре 400-500 °С в течение 3-12 ч с получением насыщенного цирконием кремнеземного носителя;

2) импрегнирование насыщенного цирконием кремнеземного носителя в водном растворе соли кобальта, выдерживание образующейся в результате второй смеси в течение 12-24 ч, высушивание второй смеси при температуре 70-120 °С в течение 8-24 ч, прокаливание второй смеси при температуре 400-500 °С в течение 3-12 ч с получением первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша;

3) растворение темплата P123 в растворе азотной кислоты, равномерное перемешивание образующейся в результате третьей смеси, добавление тетраэтилортосиликата в третью смесь и непрерывное перемешивание в течение 12-30 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала;

4) импрегнирование первичного катализатора на основе кобальта для синтеза Фишера-Тропша в растворе-предшественнике мезопористого материала с образованием четвертой смеси; и кристаллизацию, промывку, высушивание и прокаливание четвертой смеси для получения катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша.

14. Способ по п.13, дополнительно включающий в себя: 5) импрегнирование катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша в гидрофобном органическом растворе, изолирование образующейся в результате пятой смеси в течение 3-12 ч и выбор органического растворителя для промывки пятой смеси, высушивание пятой смеси при температуре 60-90 °С в течение 3-8 ч с получением катализатора на основе кобальта с покрытием из мезопористого материала, обладающего гидрофобными свойствами.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что соль циркония в 1) является нитратом циркония или цирконилнитратом.

16. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что соль кобальта в 2) является карбонатом кобальта или нитратом кобальта.

17. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что в 3) концентрация раствора азотной кислоты составляет 1-2 моль/л; третью смесь перемешивают при температуре 25-45 °С до получения осветленного раствора; и тетраэтилортосиликат добавляют в осветленный раствор и продолжают перемешивание в течение 12-24 ч для получения раствора-прекурсора мезопористого материала.

18. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, чтов 4) кристаллизацию осуществляют при температуре 80-130 °С в течение 20-100 ч при скорости вращения 7-20 об/мин; промывку осуществляют с помощью деионизированной воды до тех пор, пока четвертая смесь не станет нейтральной; высушивание осуществляют при температуре 80-120 °С в течение 10-20 ч; и прокаливание осуществляют при температуре 400-550 °С в течение 5-12 ч.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, чтов 4) кристаллизацию осуществляют при температуре 90-120 °С в течение 30-80 ч при скорости вращения 7-15 об/мин.

20. Способ по п.14, отличающийся тем, чтов 5) гидрофобный органический раствор представляет собой раствор, выбранный из группы, состоящей из полиметилтриэтоксисилана, γ-аминопропилтриэтоксисилана и триметилхлорсилана.

21. Способ по п.14, отличающийся тем, чтов 5) гидрофобный органический раствор представляет собой раствор, выбранный из группы, состоящей из н-гексана, ацетона и этанола.

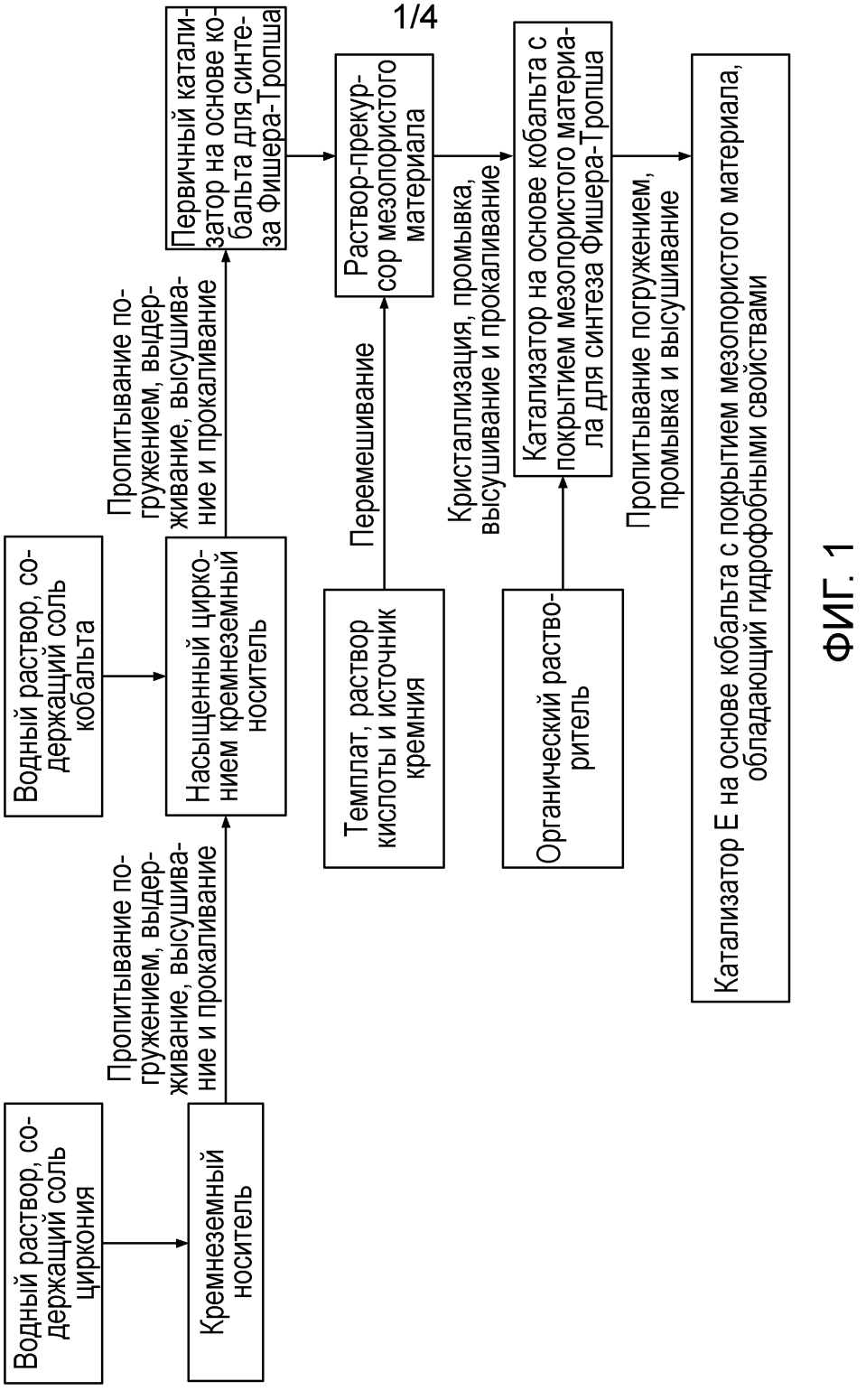
22. Способ по п.20, отличающийся тем, чтов 5) катализатор на основе кобальта с

покрытием из мезопористого материала для синтеза Фишера-Тропша импрегнируют в гидрофобном органическом растворе и изолируют на 3-8 ч и после этого промывают органическим растворителем 2-3 раза.

1

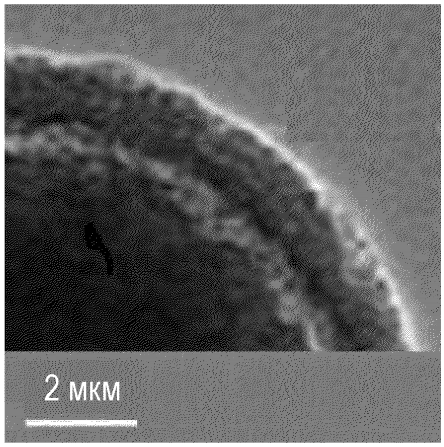
538936

1/4

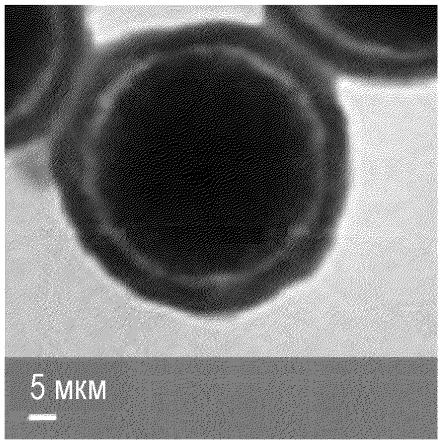


ФИГ. 1

2

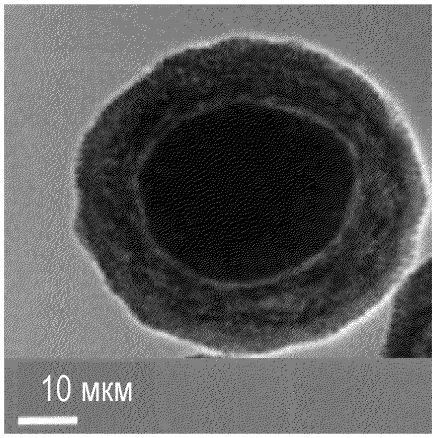


ФИГ. 2

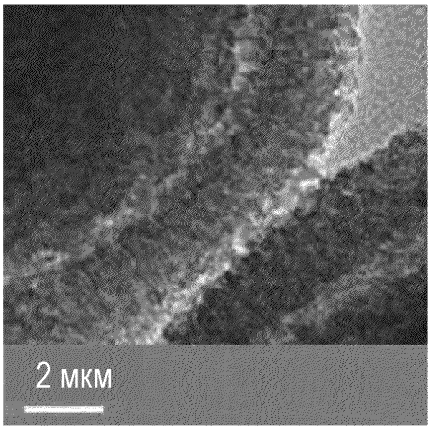


ФИГ. 3

3

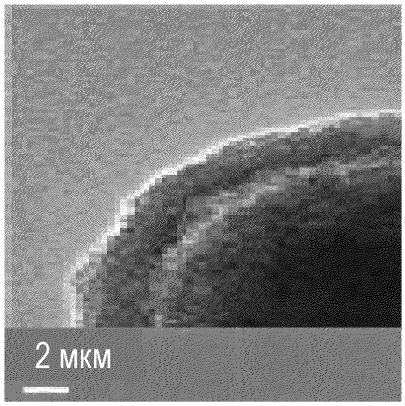


ФИГ. 4

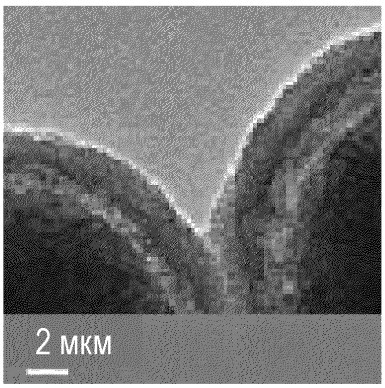


ФИГ. 5

4



ФИГ. 6



ФИГ. 7