



(51) МПК
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 25/00 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012133739/04, 07.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 07.08.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.08.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2014 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.07.2014 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2405625 С1, 10.12.2010. RU 2414300 С1, 20.03.2011. RU 2455066 С1, 10.07.2012 . RU 2326732 С1, 20.06.2008

Адрес для переписки:

111402, Москва, а/я 20, Агентство по патентной информации, пат.пов. И.Л.Кольцову, рег. N 205

(72) Автор(ы):

**Синева Лилия Вадимовна (RU),
 Мордкович Владимир Зальманович (RU),
 Хатькова Екатерина Юрьевна (RU),
 Ермолаев Илья Сергеевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ИНФРА ИксТиЭл ТЕКНОЛОДЖИ
 ЛИМИТЕД (СУ)**

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ, ОБОГАЩЕННОЙ ИЗОПАРАФИНАМИ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору для получения из СО и Н₂ синтетической нефти, обогащенной изопарафинами, и способу получения этого катализатора. Цель - улучшение массопереноса реагентов внутри гранул катализатора и повышение содержания изопарафинов в получаемой нефти. Катализатор представляет собой гранулированный пористый композиционный материал, содержащий пространственную теплопроводящую сеть из металлического алюминия и кобальта Ренея и связующий компонент, который содержит цеолит в Н-форме. В композиционном материале доля макропор в открытой пористости гранул катализатора составляет 55-79%, а доля мезопор

размером 70-500 Å в открытой пористости гранул катализатора составляет 7-20%. Способ получения катализатора включает в себя смешивание порошков связующего компонента, пептизацию полученной смеси раствором азотной кислоты с получением связующего компонента в виде однородного геля, смешивание однородного геля с мелкодисперсным порошком кобальта Ренея, порошком металлического алюминия и жидкой фазой до получения однородной пасты, экструзию полученной пасты с получением гранул и прокаливание полученных гранул. В качестве одного из порошков связующего компонента используют цеолит в Н-форме. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 7 пр.

**С 2
 7 1 1 2 4 2 1 7
 С 2
 2 5 2 4 2 1 7
 R U**

**R U
 2 5 2 4 2 1 7
 С 2**



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 25/00 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012133739/04, 07.08.2012**(24) Effective date for property rights:
07.08.2012

Priority:

(22) Date of filing: **07.08.2012**(43) Application published: **20.02.2014** Bull. № 5(45) Date of publication: **27.07.2014** Bull. № 21

Mail address:

111402, Moskva, a/ja 20, Agentstvo po patentnoj informatsii, pat.pov. I.L.Kol'tsovu, reg.N 205

(72) Inventor(s):

**Sineva Liliya Vadimovna (RU),
Mordkovich Vladimir Zal'manovich (RU),
Khat'kova Ekaterina Jur'evna (RU),
Ermolaev Il'ja Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**INFRA IksTiEhl TEKNOLODZhI LIMITED
(CY)**(54) **CATALYST FOR DIRECT PRODUCTION OF ISOPARAFFIN-RICH SYNTHETIC OIL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a catalyst for producing isoparaffin-rich synthetic oil from CO and H₂, and a method of producing said catalyst. The catalyst is a granular porous composite material containing a spatial heat-conducting mesh of aluminium metal and Raney cobalt and a linking component containing zeolite in H form. In the composite material, the fraction of macropores in the open porosity of the catalyst granules is 55-79% and the fraction of mesopores with size of 70-500 Å in the open porosity of the catalyst granules is 7-20%. The method of producing the catalyst

includes mixing powder of the linking component, peptising the obtained mixture with a solution of nitric acid to obtain a linking component in form of a homogeneous gel, mixing the homogeneous gel with fine Raney cobalt powder, aluminium metal powder and a liquid phase to obtain a homogeneous paste, extruding the obtained paste to obtain granules and calcining the obtained granules. One of the powders of the linking component used is zeolite in H form.

EFFECT: improved mass transfer of reactants into the catalyst granules and high content of isoparaffins in the obtained oil.

13 cl, 7 ex

Изобретение относится к нефтехимии, газохимии, углехимии и к технике приготовления катализаторов, используемых в реакциях гидрирования монооксида углерода, например, для получения углеводородов из CO и H₂ методом (синтезом) Фишера-Тропша, особо жидких продуктов C₅₊, таких как синтетическая нефть и
5 компоненты моторных топлив, или продуктов синтеза, предназначенных для дальнейшей переработки в процессах нефтехимии и газохимии. В частности, изобретение относится к способу получения углеводородов C₅₊ на кобальтовом катализаторе в процессах «газ в жидкость» (XTL), где источником синтез-газа могут быть любые органические (углеродсодержащие) субстанции, такие как газообразные и жидкие
10 углеводороды или их смеси, газовые гидраты, уголь, сланцы, биомасса.

Синтез углеводородов из CO и H₂ протекает в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Состав катализатора определяет состав получаемых продуктов. Селективными катализаторами синтеза
15 парафинов считаются кобальтовые катализаторы. В присутствии кобальта, нанесенного на оксидные носители, образуются в основном линейные парафины. Для получения высокого содержания разветвленных парафинов применяют катализаторы Co на цеолите или смешанном оксиде. Как правило, при этом получают в основном углеводороды бензиновой фракции (C₅-C₁₀) с содержанием изомеров до 80%. Однако
20 не менее важно высокое содержание разветвленных углеводородов в дизельной фракции (C₁₁-C₁₈), поскольку это снижает температуру помутнения (замерзания) и вязкость получаемого из него дизельного топлива. Для транспортировки синтетической нефти совместно с минеральной по трубопроводу также немаловажное значение имеет температура потери текучести и вязкость.

Известно, что углеводороды могут подвергаться различным превращениям в присутствии твердых кислот, к которым относятся смешанные оксиды и цеолиты (Химия цеолитов и катализа на цеолитах. Т. 2. Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980, 422 с.; V.U.S. Rao, R.J.Gormley. Catal. Today. 1990. V. 6. P.207; H.Van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C.Jansen
25 Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V. 58. P.455). Нанесение на твердую кислоту, например, цеолит солей металлов приводит к формированию катализаторов, совмещающих функцию металлических и кислотных контактов. Олефины, образовавшиеся из CO и H₂ на металлсодержащих центрах, или их интермедиаты могут подвергаться вторичным превращениям, таким как изомеризация и/или гидроизомеризация, на кислотных центрах
30 с образованием ароматических или разветвленных алифатических углеводородов, а алканы - гидрокрекингу с образованием более коротких углеводородных цепочек. В общем случае изомеризация/гидроизомеризация протекает при более низких температурах, чем гидрокрекинг. Вероятно, что соотношение продуктов синтеза будет определяться относительными скоростями реакций на кислотных и металлических
35 центрах. В таком случае, поскольку с увеличением скорости синтез-газа массообмен ускоряется, время пребывания олефина внутри заполненных жидкостью пор сокращается, а следовательно, снижается вероятность их вторичных превращений на цеолитной составляющей катализатора.

Известен катализатор синтеза Фишер-Тропша для снижения выхода побочного продукта метана и увеличения выхода олефинов C₅₊, отличающийся тем, что
45 кобальтовый катализатор синтеза Фишера-Тропша нанесен на цеолитные молекулярные сита (патент JP 2083038 A, 1990). Приготовление этого катализатора включает в себя обработку молекулярного сита LZ-2/0 паром, чтобы получить носитель TC-123, причем

начальный материал LZ-2/0 имеет отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.0$, и заполнение пор этих молекулярных сит раствором этиленгликоля, водой, спиртом и т.п., которые содержат Co и Mn-содержащий промотор. В присутствии таким образом приготовленного катализатора синтеза Фишера-Тропша, содержащего 8,2% Co и 1,6% Mn/ТС-123, селективность образования метана из CO и H_2 при их соотношении 1:1 (скорость подачи 300 ч^{-1} при 240°C) может быть снижена до 3,3%, а углеводородов C_{5+} - повышена до 89%. Недостатком такого катализатора является низкая активность - конверсия CO в его присутствии не превышала 48% даже в реакторе диаметром 3 мм.

Известен также катализатор синтеза Фишера-Тропша, который включает в себя кобальт, скандий и подходящую подложку (патентная заявка WO/1993/005000 A1). Данная заявка также описывает процесс получения углеводородов из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) в присутствии такого катализатора. Подложкой может быть силикагель, оксид алюминия, алюмосиликат и кизельгур, если требуемым продуктом является воск или средние дистилляты. Альтернативно подложка может быть молекулярными ситами или цеолитом, если требуются бензин или средние дистилляты и бензин. Недостатком катализатора является низкая производительность по углеводородам C_{2+} - при скорости подачи смеси H_2 и CO (2:1) 1000 ч^{-1} , 240°C , 2 МПа производительность не превышала 213 мг $\text{C}_{2+}/\text{г}\cdot\text{ч}$.

Известен способ конверсии синтез-газа, который включает в себя контакт синтез-газа с гибридным биметаллическим катализатором Фишера-Тропша, полученным пропиткой гранул цеолита ZSM-12 неводным раствором солей кобальта и рутения и активированным циклом восстановление-окисление-восстановление (патентная заявка WO/2011/062773 A2). Способ приводит к снижению выхода метана и увеличению выхода жидких углеводородов, свободных от твердого воска. Недостатками такого катализатора являются его низкая активность (конверсия CO составляет 24-42%) и производительность - 0,122 г $\text{C}_2/\text{г}\text{Кт}\cdot\text{ч}$.

Известен также способ получения углеводородных бензиновых фракций из синтез-газа, содержащего H_2 , CO и CO_2 , путем последовательного контактирования газовой смеси по меньшей мере в двух реакционных зонах при давлении 40-100 атм и температурах $340-420^\circ\text{C}$ в первой реакционной зоне и температурах $320-460^\circ\text{C}$ во второй реакционной зоне, с бифункциональным катализатором в первой реакционной зоне, содержащим цеолит со структурой ZSM-5 или ZSM-11 и металлоксидный компонент, состоящий из оксидов Zn, Cr и W, и монофункциональным катализатором во второй реакционной зоне, содержащим цеолит со структурой ZSM-5 или ZSM-11, при циркуляции газового потока после реактора, отличающийся тем, что цеолит монофункционального катализатора содержит железо в количестве от 0,3 до 1 мас.% (патент RU 2339603 C1, 2008). Применение данного способа позволяет уменьшить температуру и время регенерации монофункционального катализатора. Недостатками данного процесса являются высокие температура и давление синтеза, обеспечение которых требует больших энергозатрат, и сложная технологическая схема, включающая минимум два реактора и сложную систему трубопроводов.

Известен способ получения катализатора для синтеза алифатических углеводородов C_5-C_{10} из монооксида углерода и водорода путем двухстадийной пропитки цеолита Y или ZSM-5 раствором нитрата кобальта с промежуточным прокаливанием в токе воздуха при температуре $350-50^\circ\text{C}$ и высушиванием для получения катализатора с

повышенной активностью и избирательностью в отношении изопарафиновых углеводородов (патент RU 2297879 C1, 2007; или патентная заявка WO/2007/121224 A2).

Наибольший выход углеводородов C₅₊ в этом способе составляет 122 г/м³, из них до 70% это бензиновая фракция C₅-C₁₀, содержащая до 80% изопарафинов. Недостатком этого способа получения катализатора является отсутствие стадии прокаливания после второй пропитки водным раствором нитрата кобальта, что приводит к тому, что разложение нитрата кобальта с образованием оксидов азота протекает уже в реакторе синтеза, что требует повышенного внимания к качеству используемых материалов.

Недостатком катализатора, получаемого этим способом, является его низкая активность - конверсия СО не превышает 54%, что требует дополнительных затрат на циркуляцию.

Известен композитный катализатор, содержащий катализатор реакции водяного сдвига, покрытый тонкой пленкой цеолита, на который, в свою очередь, нанесен катализатор Фишера-Тропша (патентная заявка WO/1992/019574 A1). Побочные продукты синтеза Фишера-Тропша - короткие цепочки углеводородов и водяной пар - проходят через каналы цеолита к катализатору реакции водяного сдвига, а образовавшиеся на нем монооксид углерода и водород возвращаются к катализатору Фишера-Тропша на внешней поверхности цеолита, где они реагируют с получением углеводородных олигомеров. Реакция Фишера-Тропша производит воду, следовательно, катализатор должен быть стабильным в присутствии пара. В состав катализатора входят носители из ряда: оксид кремния, оксид алюминия, оксид циркония, оксид тория или их смеси, покрытые слоем цеолита толщиной от 2 до 10 нм. В приготовлении катализатора используют цеолит USY, высококремнеземный морденит, оффретит, цеолит омега, ZSM-5, силикалит, цеолиты Y и X. Композитный катализатор содержит также промоторы из ряда: Re, Ru, Pd, Pt, ThO₂, ZnO₂, Al₂O₃, MgO или MnO, кроме того, катализатор может содержать Li, Na, K, Ca, Mg и Fe, Си или Zn как компонент катализатора реакции водяного сдвига и кобальт как активный металл синтеза Фишера-Тропша. Недостатком катализатора является сложность приготовления и невозможность использования в гранулированном слое, поскольку катализатор представляет собой микросферы для использования в сларри-реакторах.

Известны процессы для одностадийного получения синтетических углеводородов, обогащенных бензиновой фракцией с высокооктановыми компонентами (ароматическими, нафтенами, олефиновыми и разветвленными углеводородами) и катализаторы для них, представляющие собой физическую смесь катализатора синтеза Фишера-Тропша и катализатора гидроизомеризации и/или гидрокрекинга (патентные заявки JP 2011125802 A, 2011; US 2006223893 A1, 2006; US 2011160315 A1, 2011; патенты US 7157501 B2, 2007; US 7973086 B1, 2011). Недостатком такого оформления процесса является высокий выход непредельных соединений, в частности, ароматических углеводородов, наличие которых в автомобильном топливе запрещено в большинстве стран, высокая температура помутнения (2-10°C) полученных углеводородов, а также низкая активность катализатора.

Известен также процесс для снижения температуры потери текучести углеводородного сырья, полученного синтезом Фишера-Тропша, и катализатор для него, представляющий собой смесь цеолитов структурного типа TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 и KZ-2) и, по крайней мере, один цеолит ZBM-30, и, по крайней мере, одну неорганическую пористую матрицу, по крайней мере, один гидрирующий-дегидрирующий элемент из группы VIB и группы VIII Периодической системы элементов (патент RU 2346977 C2, 2006). В результате температура потери текучести снижается с 42°C до -24°C.

Недостатком такого процесса является необходимость дополнительной стадии в технологической цепочке получения углеводородов из СО и Н₂.

Процесс получения углеводородов из СО и Н₂ (синтез Фишера-Тропша) отличается экзотермичностью и чувствительностью к температуре реакции. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению общей активности катализатора, однако селективность по целевым продуктам заметно снижается из-за значительного увеличения выхода побочных продуктов синтеза, которыми являются метан и диоксид углерода. Одним из вариантов решения отмеченных выше проблем при проведении процесса в стационарном (неподвижном) слое катализатора является повышение теплопроводности гранулированного катализатора. Для этого можно использовать теплопроводящие материалы при приготовлении катализатора синтеза Фишера-Тропша. Известно применение теплопроводящих материалов в качестве носителей катализаторов экзотермических процессов, на который наносится активный компонент. В патенте EP 1020222 A2, 2000 для экзотермического процесса оксихлорирования этилена в 1,2-дихлорэтан предлагается использовать в качестве катализатора цилиндрические медные гранулы, покрытые Al, Zn или Ni. Такой катализатор характеризуется теплопроводностью 0,4 Вт/см·К.

Известен способ получения катализатора для экзотермических процессов, заключающийся в напылении сплавов металлов несколькими слоями на подложку из железа, стали, титана, никеля или меди, предварительно нагретую в токе аргона (патентная заявка WO 200176737 A1, 2001). Недостатками такого способа являются сложность, высокие энерго- и трудозатраты.

Известен катализатор синтеза алифатических углеводородов из СО и Н₂ на основе кобальта (патент RU 2256501 C1), содержащий в качестве носителя порошок металлического алюминия. Кроме того, катализатор может содержать промотор, выбранный из группы оксидов металлов ZrO₂, La₂O₃, K₂O или металлов Re, Ru, Pd, Pt, и имеет следующий состав в мас. %: Со - 10-50, промотор - 0,5-3, Al - 50-90. Катализатор готовят пропиткой порошка алюминия водным раствором нитрата кобальта с последующим высушиванием на водяной бане и прокаливанием в токе воздуха при 450°C в течение 1 ч. Обработку водородом проводят при температуре 400-600°C в течение 1-5 ч и скорости подачи Н₂ 100-3000 ч⁻¹. Синтез проводят при атмосферном давлении и температурах 160-230°C из смеси состава: Н₂ - 66-68 мол. % и СО - 32-34 мол. %. Недостатком данного катализатора является его недостаточно высокая селективность и производительность по целевым продуктам.

Известен гранулированный катализатор для синтеза Фишера-Тропша на основе металла VIII групп Периодической системы Д.И. Менделеева и металлического алюминия и способ его получения (патент RU 2326732 C1, 2006). Активный металл (5-40% от массы катализатора) наносят пропиткой на носитель, который готовят посредством экструзии из пасты, содержащей оксидную составляющую (оксид алюминия, и/или оксид кремния, и/или оксид титана, и/или оксид циркония), 1-25% металлического алюминия (теплопроводящий компонент) в виде чешуек и 5-15% связующего бемита SB-1. Способ получения катализатора заключается в приготовлении носителя, содержащего оксидную составляющую, порошок металлического алюминия, диэтиловый эфир, связующее, воду, пластификатор и порообразующий компонент, посредством экструзии, высушивания и прокаливания, после чего проводят последовательные стадии пропитки раствором соли активного металла. Носитель может содержать 0,1-5% промотора (циркония или металлов VII- VIII групп Периодической системы Д.И. Менделеева и/или

их оксиды), которые вводят пропиткой носителя раствором соответствующих солей. Перед проведением синтеза катализатор активируют в токе водорода (объемная скорость $100-5000 \text{ ч}^{-1}$) при температуре $300-600^\circ\text{C}$ в течение $0,5-5 \text{ ч}$. Синтез углеводородов из CO и H_2 проводят в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении $0,1-4 \text{ МПа}$ и температуре $150-300^\circ\text{C}$. Мольное отношение CO/H_2 в синтез-газе составляет $1/1-3$. Недостатком предлагаемого катализатора является то, что активный компонент наносят и на оксидный носитель, и на порошок теплопроводящего компонента, что требует введения активного металла в количестве, превышающем необходимое, для обеспечения заявленной активности и селективности.

Металлическая фаза, преобладающая в катализаторах Ренея, обеспечивает такое преимущество как высокую теплопроводность. Это особенно важно для эффективного отвода тепла из зоны реакции. Перегревы нанесенного катализатора в процессе синтеза углеводородов из CO и H_2 приводят к укрупнению кристаллитов кобальта и снижению активности и селективности системы. Поэтому к попыткам создания высокоэффективного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта Ренея исследователи возвращались неоднократно. Так, усовершенствование известных и разработка новых методов приготовления исходных сплавов скелетных катализаторов, условий их выщелачивания и пассивации позволили возобновить исследования в этой области. Известны катализаторы из дисперсного активного металла для применения в реакциях гидрирования, отличающиеся методом пассивации и активации [патенты US 6531518 B1, 2003 и US 6706661 B1, 2004]. Недостатками этих катализаторов является их низкая удельная активность и низкая удельная производительность, кроме того, предлагаемые катализаторы невозможно использовать в гранулированном стационарном слое.

Катализаторы Ренея были испытаны в синтезе углеводородов из CO и H_2 практически сразу после их открытия на начальном этапе развития синтеза Фишера-Тропша в 1934 году [FISCHER, F., AND MEYER, K. Suitability of Alloy Skeletons as Catalysts for Benzene Synthesis. Brennstoff-Chem., vol. 15, 1934, pp.84-93, 107-110; Ber. Deut. Chem. Gesell, vol. 67B, 1934, pp.253-261; Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle, vol. 12, 1937, pp.356-382]. Была установлена активность этих катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Наиболее активным был сплав $1/2:1/2:1$. Однако их активность была ниже применяемых в то время в промышленности Fe-катализаторов. Кроме того, катализаторы Ренея характеризовались рядом недостатков - высоким содержанием активного компонента, низкой удельной активностью (рассчитанной на единицу веса металла), высоким удельным весом, низкой производительностью, пирофорностью, затрудняющей хранение катализатора.

В конце 60-ых г.г. XX века русскими учеными была сделана попытка вернуться к изучению скелетных катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H_2 [Эйдус Я.Т. // ХТТ. 1971. №3. С.654-656]. Однако из сравнения результатов, полученных на скелетном образце на основе сплава CoNiAl , и нанесенном CoNi катализаторе, промотированном оксидами Al , Mn и Th , следовало, что осажденный катализатор предпочтительнее.

Известны единичные попытки ввести кобальт Ренея в виде сплава с алюминием в гранулированный катализатор, но для процессов гидрирования (патент US 5536694, 1996). Способ состоит из подготовки смеси порошков, состоящей, по крайней мере, из одного сплава и, по крайней мере, одного связующего, смазывающего агента, и добавки, состоящей из смеси формообразующего агента, смазки, пластификатора и

порообразователя. В качестве связующего используется также металл Ренея, однако, отличающийся от металла Ренея, входящего в сплав. Указанный сплав состоит, по крайней мере, из одного металла Ренея, удаляемого компонента (Al, Zn, Si и их смеси) и промотора (Cr, Fe, Co, Ta, Ti и их смеси). Указанная выше смесь формируется, 5
высушивается при 80-120°C и прокаливается при 500-700°C. Размер частиц сплава должен составлять 10-500 мкм, а размер частиц связующего должен быть меньше размера частиц сплава. Готовый катализатор состоит не менее чем на 99% из сплава и связующего. Полученные гранулы выщелачивают 20% раствором NaOH при 80°C, чтобы активизировать только внешний слой, имеющий толщину 0,05-1 мм. Недостатком 10
данного способа является трудоемкость и высокая себестоимость, что затрудняет его использование в промышленном масштабе.

Известен также процесс для каталитического гидрирования CO с получением смеси углеводородов в нескольких последовательных трехфазных реакторах (патент US 6642281 B1, 2003), отличающийся тем, что катализатор, по крайней мере, в первом 15
реакторе является мелкодисперсным активным металлом, а именно кобальтом Ренея. Кобальт Ренея готовят путем сплавления кобальта с алюминием, титаном, кремнием или цинком, измельчения полученного сплава до порошкообразного состояния с последующим извлечением алюминия, титана, кремния или цинка.

Известен также гранулированный катализатор для процессов гидрирования в 20
реакторе со стационарным слоем катализатора и способ его приготовления (патент US 4826799 A1, 1989). Катализатор содержит металл Ренея в количестве 15-50 весовых частей, высокомолекулярный полимер (например, полиэтилен) в количестве 1-30 весовых частей, α -оксид алюминия в количестве 1-42 весовых частей и гомогенный наполнитель. В качестве пластификатора используется минеральное масло в количестве 0-40 весовых 25
частей. Смесь формируют экструзией или сплавлением и прокаливают для удаления полимера и пластификатора при температурах 850-1200°C.

После этого обрабатывают раствором гидроксида натрия для удаления алюминия из сплава. В состав катализатора могут входить промоторы из числа Cr, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt, которые вводятся в состав исходного сплава Ренея. Катализатор 30
характеризуется удельной поверхностью по ВЕТ 20-80 м²/г, насыпной плотностью 0,6-1,3 г/см³ и объемом макропор 0,1-70% от общего объема пор. Недостатком предложенного способа является необходимость высокотемпературной обработки, что требует специального оборудования и существенно увеличивает стоимость катализатора.

Наиболее близким к настоящему изобретению является катализатор для синтеза 35
углеводородов из CO и H₂, представляющий собой гранулированный пористый композиционный материал, содержащий пространственную теплопроводящую сеть из металлического алюминия и кобальта Ренея и связующий компонент (патент RU 2405625 C1, 2010). Этот известный катализатор содержит кобальт Ренея как минимум в качестве 40
одного из активных компонентов в количестве 1-40% от массы катализатора, металлический алюминий в количестве 25-94% от массы катализатора и связующий компонент в количестве 5-30% от массы катализатора. Кобальт Ренея содержится в известном катализаторе в виде мелкодисперсного порошка, в том числе карбонильного. Способ получения этого катализатора включает в себя смешение порошков кобальта Ренея, металлического алюминия и связующего компонента с жидкой фазой, получение 45
гранул путем экструзии полученной пасты, высушивание и прокаливание полученных гранул. Этот известный катализатор имеет повышенную устойчивость к перегревам и обеспечивает высокую производительность синтеза углеводородов C₅-C₁₀. Недостатком

этого катализатора и способа его получения является то, что полученная таким способом структура катализатора не обеспечивает полноценный массоперенос молекул реагентов и продуктов внутри гранулы при недостаточном содержании изопарафинов в производимой синтетической нефти.

5 Задачей настоящего изобретения является создание эффективного катализатора, который обеспечил бы улучшенный массоперенос молекул реагентов и получение синтетической нефти, обогащенной изопарафинами не менее чем на 15 мас.% по сравнению с наиболее близким аналогом (по вышеуказанному патенту RU 2405625 C1, 2010), а также разработка способа получения такого эффективного катализатора.

10 Решение указанной задачи достигается тем, что в катализаторе для получения из CO и H₂ синтетической нефти, представляющем собой гранулированный пористый композиционный материал, содержащий пространственную теплопроводящую сеть из металлического алюминия и кобальта Ренея и связующий компонент, согласно настоящему изобретению связующий компонент содержит цеолит в H-форме, а частицы 15 кобальта Ренея находятся в непосредственном соприкосновении с частицами цеолита.

Использование в катализаторе по настоящему изобретению цеолита в H-форме в совокупности с непосредственным соприкосновением частиц кобальта Ренея с частицами цеолита в H-форме обеспечивает улучшение массопереноса молекул реагентов и увеличивает содержание изопарафинов в производимой синтетической нефти, что 20 подтверждается экспериментальными данными (см. Примеры ниже).

Связующий компонент, содержащий цеолит в H-форме, обеспечивает получение катализатора по настоящему изобретению в виде пористой системы, в которой доля макропор в открытой пористости гранул катализатора составляет 55-79%, а доля мезопор размером 70-500 Å в открытой пористости гранул катализатора составляет 25 7-20%. Увеличение доли макропор выше указанного верхнего предела приводит к снижению активности катализатора, а уменьшение доли макропор ниже указанного нижнего предела - к снижению содержания изопарафинов в получаемой синтетической нефти. По сравнению с наиболее близким аналогом доля макропор гранул катализатора по настоящему изобретению уменьшена, а доля мезопор увеличена. Увеличение доли 30 мезопор в указанных пределах способствует повышению содержания изопарафинов в получаемой синтетической нефти.

Теплопроводность гранул катализатора по настоящему изобретению составляет не менее 4 Вт/м·К, что обеспечивается образованием единой пространственной теплопроводящей сети из мелкодисперсных порошков металлического алюминия и 35 активного компонента в виде кобальта Ренея.

Кроме того, согласно настоящему изобретению в качестве цеолита в H-форме использован цеолит Бета, и/или морденит, и/или ZSM-5 в H-форме.

40 Содержание кобальта Ренея в катализаторе по настоящему изобретению составляет 10-50% от массы катализатора, причем кобальт Ренея представляет собой мелкодисперсный порошок с размерами частиц не более 80 мкм. Содержание кобальта Ренея менее 10% от массы катализатора не приводит к желаемому результату, а содержание более 50% от массы катализатора нежелательно из-за существенного увеличения себестоимости катализатора.

45 Содержание металлического алюминия в катализаторе по настоящему изобретению составляет 10-50% от массы катализатора, причем металлический алюминий представляет собой мелкодисперсный порошок. Содержание мелкодисперсного порошка алюминия в количестве менее 10% от массы катализатора не приводит к желаемому результату, а содержание более 50% существенно снижает активность катализатора.

Содержание связующего компонента в катализаторе по настоящему изобретению составляет 15-80% от массы катализатора. Связующий компонент может содержать также бемит. Содержание цеолита в Н-форме согласно настоящему изобретению составляет 20-70% от массы связующего компонента. Содержание связующего компонента менее 15% от массы катализатора нежелательно из-за существенного снижения прочности получаемых катализаторных гранул, а более 80% существенно снижает активность катализатора.

Катализатор по настоящему изобретению обеспечивает получение синтетической нефти, обогащенной изопарафинами на 15% в сравнении с вышеуказанным ближайшим аналогом, причем содержание изопарафинов в дизельной фракции достигает 40%, а расчетная температура помутнения синтетической нефти составляет минус 80°C.

Решение указанной задачи достигается также тем, что согласно настоящему изобретению предложен способ получения катализатора для получения из СО и Н₂ синтетической нефти, обогащенной изопарафинами, включающий в себя смешивание порошков связующего компонента, пептизацию полученной смеси раствором азотной кислоты с получением связующего компонента в виде однородного геля, смешивание однородного геля с мелкодисперсным порошком кобальта Ренея, порошком металлического алюминия и жидкой фазой до получения однородной пасты, экструзию полученной пасты с получением гранул и прокаливание полученных гранул, причем в качестве одного из порошков связующего компонента используют цеолит в Н-форме.

В качестве второго порошка связующего компонента может быть использован бемит. В качестве жидкой фазы может быть использован триэтиленгликоль и/или этиловый спирт. Полученные гранулы катализатора по настоящему изобретению прокаливают на воздухе или в инертной атмосфере при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 24-48 ч, предпочтительно 20-30 ч. Готовые гранулы катализатора имеют теплопроводность не менее 4 Вт/м·К и характеризуются наличием макропор, доля которых в открытой пористости катализатора составляет 55-79%, и мезопор размером 70-500 Å, доля которых в открытой пористости гранул составляет 7-20%.

Использование в способе по настоящему изобретению цеолита в Н-форме в качестве одного из порошков связующего компонента в совокупности с пептизацией смеси порошков связующего компонента для получения последнего в виде однородного геля и последующим смешиванием геля с порошками кобальта Ренея и металлического алюминия обеспечивает получение катализатора, в котором частицы кобальта Ренея находятся в непосредственном соприкосновении с частицами цеолита. Образованная в полученном катализаторе пространственная теплопроводящая сеть из металлического алюминия и кобальта Ренея имеет повышенную теплопроводность и обеспечивает улучшенный массоперенос реагентов, участвующих в синтезе нефти.

Экспериментально установлено, что непосредственное соприкосновение частиц кобальта Ренея с частицами цеолита в Н-форме приводит к резкому увеличению содержания изопарафинов в продукте при условии, что структура каталитического композита обеспечивает достаточный массоперенос молекул реагентов и продуктов внутри гранулы катализатора, при этом оптимальная доля макропор в открытой пористости гранул составляет 55-79%, а доля мезопор размером 70-500 Å в открытой пористости гранул составляет 7-20%, а также обеспечивает достаточный отвод тепла реакции от активных центров, а именно теплопроводность гранул составляет не менее 4 Вт/м·К.

Способ получения катализатора по настоящему изобретению осуществляют следующим образом. Смешивают порошки бемита и цеолита в Н-форме. В качестве

последнего может быть использован цеолит Бета в Н-форме и/или морденит в Н-форме и/или ZSM-5 в Н-форме. Смесь этих порошков пептизируют раствором азотной кислоты с получением однородного геля. Далее этот гель смешивают с мелкодисперсным кобальтом Ренея, мелкодисперсным металлическим алюминием, триэтиленгликолем и этиловым спиртом до получения однородной пасты. Полученную пасту экструдировывают с получением гранул, которые затем прокаливают. В результате этого получают катализатор по настоящему изобретению, представляющий собой гранулированный пористый композиционный материал, содержащий пространственную теплопроводящую сеть из металлического алюминия и кобальта Ренея и связующий компонент, содержащий цеолит в Н-форме, причем частицы кобальта Ренея находятся в непосредственном соприкосновении с частицами цеолита.

Готовые гранулы катализатора по настоящему изобретению имеют теплопроводность не менее 4 Вт/м·К и характеризуются наличием макропор, доля которых в открытой пористости катализатора составляет 55-79%, и мезопор 70-500 Å, доля которых в открытой пористости гранул составляет 7-20%.

Перед проведением синтеза нефти из СО и Н₂ катализатор активируют в токе водорода или водородсодержащего газа (объемная скорость 1000-10000 ч⁻¹, предпочтительно 3000-5000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 300-450°С в течение 0,5-10 ч (предпочтительно 1-5 ч).

Синтез нефти проводят в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 1-5 МПа, предпочтительно 2-2,5 МПа, и температуре 160-320°С, предпочтительно 180-250°С. Мольное соотношение СО:Н₂ в синтез-газе составляет 1:1÷3 (предпочтительно 1:2÷2,5). Синтез-газ может содержать до 20% азота.

Пример 1

Катализатор состава 10% НВ (цеолит Бета в Н-форме)+20% Со Ренея+50% А1+20% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке тщательно перемешали порошки цеолита НВ (1 г) и бемита (2 г), полученную смесь пептизировали раствором 0,45 мл ННО₃ (64%) в 7 мл дистиллированной воды, перемешивая до образования однородного геля. В полученный гель вмешали 2 г Со Ренея, 5 г порошка алюминия марки ПАП-2, 1,5 г триэтиленгликоля марки А и 3 г этилового спирта. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 15 ч и прокалили в токе воздуха при повышении температуры с 25 до 450°С в течение 27 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5×2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводность 4,57 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 69,7%, а доля мезопор 70-500 Å - 17,8%.

Перед синтезом нефти катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°С в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 233°С и скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹ были получены углеводороды С₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 30% и в дизельной фракции 40 мас.%, производительность по изопарафинам составила 44 г/кг_{кат}·ч, температура помутнения синтетической нефти составила минус 78°С, а в синтезе при 248°С и 5000 ч⁻¹ - 30 мас.%, 61 г/кг_{кат}·ч и минус 82°С соответственно.

Пример 2

Катализатор состава 15% НВ+15% Со Ренея+50% А1+20% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке тщательно перемешали порошки цеолита НВ (1,5 г) и бемита (2 г), полученную смесь пептизировали раствором 0,45 мл HNO_3 (64%) в 7 мл дистиллированной воды, перемешивая до образования однородного геля. В полученный гель вмешали 1,5 г Со Ренея, 5 г порошка алюминия марки ПАП-2, 1,5 г триэтиленгликоля марки А и 3 г этилового спирта. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 15 ч и прокалили в токе воздуха при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 27 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5×2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводность 4,42 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 70,5%, а доля мезопор 70-500 Å - 19,2%.

Перед синтезом нефти катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 231°C и скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹ были получены углеводороды C₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 29% и в дизельной фракции 41 мас.%, производительность по изопарафинам составила 44 г/кг_{кат}·ч, температура помутнения синтетической нефти - минус 76°C, а в синтезе при 245°C и 4000 ч⁻¹ - 34 мас.%, 84 г/кг_{кат}·ч, и минус 82°C соответственно.

Пример 3

Катализатор состава 20% НВ+10% Со Ренея+50% А1+20% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке тщательно перемешали порошки цеолита НВ (2 г) и бемита (2 г), полученную смесь пептизировали раствором 0,45 мл HNO_3 (64%) в 7 мл дистиллированной воды, перемешивая до образования однородного геля. В полученный гель вмешали 1 г Со Ренея, 5 г порошка алюминия марки ПАП-2, 1,5 г триэтиленгликоля марки А и 3 г этилового спирта. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 15 ч и прокалили в токе воздуха при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 27 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5×2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводность 4,17 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 73,4%, а доля мезопор 70-500 Å - 17,1%.

Катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 228°C и скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹ были получены углеводороды C₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 28% и в дизельной фракции 38 мас.%, производительность по изопарафинам составила 43 г/(кг_{кат}·ч), температура помутнения синтетической нефти - минус 66°C, а при 243°C и 4000 ч⁻¹ - 26 мас.%, 79 г/(кг_{кат}·ч) и минус 70°C соответственно.

Пример 4

Катализатор состава 20% НВ+50% Со Ренея+10% А1+20% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке тщательно перемешали порошки цеолита НВ (2 г) и бемита (2 г), полученную смесь пептизировали раствором 0,45 мл HNO_3 (64%) в 7 мл дистиллированной воды, перемешивая до образования однородного геля. В полученный гель вмешали 5 г Со Ренея, 1 г порошка алюминия марки ПАП-2, 1,5 г триэтиленгликоля марки А и 3 г этилового спирта. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 15 ч и прокалили в токе азота при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 30 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5·2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводность 4,11 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 78,4%, а доля мезопор 70-500 Å - 16,8%.

Катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 228°C и скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹ были получены углеводороды C₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 26% и в дизельной фракции 39 мас.%, производительность по изопарафинам составила 43 г/кг_{кат}·ч, температура помутнения синтетической нефти - минус 69°C, а при 246°C и 5000 ч⁻¹ - 29 мас.%, 94 г/(кг_{кат}·ч) и минус 74°C соответственно.

Пример 5

Катализатор состава 3% НМог (морденит в Н-форме)+27% Со Ренея+50% А1+20% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке тщательно перемешали порошки морденита НМог (0,3 г) и бемита (2 г), полученную смесь пептизировали раствором 0,45 мл HNO_3 (64%) в 7 мл дистиллированной воды, перемешивая до образования однородного геля. В полученный гель вмешали 2,7 г Со Ренея, 5 г порошка алюминия марки ПАП-2, 1,5 г триэтиленгликоля марки А и 3 г этилового спирта. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 15 ч и прокалили в токе гелия при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 25 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5x2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводностью 4,22 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 67,1%, а доля мезопор 70-500 Å - 15,2%.

Катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 233°C и скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹ были получены углеводороды C₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 25% и в дизельной фракции 35 мас.%, производительность по изопарафинам составила 35 г/кг_{кат}·ч, температура помутнения синтетической нефти - минус 67°C, а при 248°C и 5000 ч⁻¹ - 29 мас.%, 73 г/(кг_{кат}·ч) и минус 71°C соответственно.

Пример 6

Катализатор состава 40% HZSM-5 (ZSM-5 в H-форме) 20% Со Ренея+40% Al+20% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке тщательно перемешали порошки цеолита HZSM-5 (4 г) и бемита (2 г), полученную смесь пептизировали раствором 0,45 мл HNO₃ (64%) в 7 мл дистиллированной воды, перемешивая до образования однородного геля. В полученный гель вмешали 2 г Со Ренея, 4 г порошка алюминия марки ПАП-2, 1,5 г триэтиленгликоля марки А и 3 г этилового спирта. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 18 ч и прокалили в токе воздуха при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 25 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5x2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводность 4,12 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 68,3%, а доля мезопор 70-500 А - 14,8%.

Катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 225°C и скорости синтез-газа 1000 ч⁻¹ были получены углеводороды C₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 19% и в дизельной фракции 39 мас.%, производительность по изопарафинам - 40 г/кг_{кат}·ч, температура помутнения синтетической нефти - минус 70°C, а при 237°C и 5000 ч⁻¹ - 35 мас.%, 110 г/кг_{кат}·ч, минус 77°C соответственно.

Пример 7 (сравнение, без использования цеолита в H-форме)

Катализатор состава 25% Со Ренея+50% Al+25% бемита готовили следующим способом.

В фарфоровой чашке смешали 2,5 г бемита, 2,5 г Со Ренея, 5 г порошка алюминия марки ПАП-2 и 1,5 г триэтиленгликоля марки А и пептизировали раствором 0,45 мл HNO₃ (64%) в 10 мл дистиллированной воды. Содержимое чашки тщательно перемешали до образования однородной пасты. Полученную пасту поместили в экструдер с фильерой диаметром 2,5 мм и подвергли экструзии. Полученные гранулы выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение 15 ч и прокалили в токе воздуха при повышении температуры с 25 до 450°C в течение 27 ч. Готовые гранулы охладили до комнатной температуры и измельчили до размеров 2,5x2,5 мм.

Полученный катализатор имел теплопроводность 3,56 Вт/м·К, доля макропор в открытой пористости катализатора составила 80,1%, а доля мезопор 70-500 А - 24,1%.

Катализатор активировали в токе водорода (3000 ч⁻¹) при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 1 ч.

В синтезе из СО и Н₂ при 233°C и скорости синтез-газа 2000 ч⁻¹ были получены углеводороды C₅₊ с содержанием изопарафинов в синтетической нефти 13% и в дизельной фракции 8 мас.%, производительность по изопарафинам составила 32 г/кг_{кат}·ч, температура помутнения синтетической нефти - минус 15°C.

Формула изобретения

1. Катализатор для получения из СО и Н₂ синтетической нефти, обогащенной изопарафинами, представляющий собой гранулированный пористый композиционный

материал, содержащий пространственную теплопроводящую сеть из металлического алюминия и кобальта Ренея и связующий компонент, отличающийся тем, что связующий компонент содержит цеолит в Н-форме с обеспечением пористости композиционного материала, в котором доля макропор в открытой пористости гранул катализатора составляет 55-79%, а доля мезопор размером 70-500 Å в открытой пористости гранул катализатора составляет 7-20%.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что теплопроводность гранул составляет не менее 4 Вт/м·К.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что в качестве цеолита в Н-форме использован цеолит Бета, и/или морденит, и/или ZSM-5 в Н-форме.

4. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что содержание кобальта Ренея составляет 10-50% от массы катализатора.

5. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что содержание металлического алюминия составляет 10-50% от массы катализатора.

6. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что содержание связующего компонента составляет 15-80% от массы катализатора.

7. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что связующий компонент содержит также бемит.

8. Катализатор по п.6, отличающийся тем, что содержание цеолита в Н-форме составляет 20-70% от массы связующего компонента.

9. Способ получения катализатора по любому из пп.1-8 для получения из СО и Н₂ синтетической нефти, обогащенной изопарафинами, включающий в себя смешивание порошков связующего компонента, пептизацию полученной смеси раствором азотной кислоты с получением связующего компонента в виде однородного геля, смешивание однородного геля с мелкодисперсным порошком кобальта Ренея, порошком металлического алюминия и жидкой фазой до получения однородной пасты, экструзию полученной пасты с получением гранул и прокаливание полученных гранул, причем в качестве одного из порошков связующего компонента используют цеолит в Н-форме.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что в качестве второго порошка связующего компонента используют бемит.

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что в качестве жидкой фазы используют триэтиленгликоль и/или этиловый спирт.

12. Способ по п.9, отличающийся тем, что полученные гранулы прокаливают на воздухе или в инертной атмосфере при повышении температуры с 25 до 450°С в течение 24-48 ч, предпочтительно 20-30 ч.

13. Способ по п.9, отличающийся тем, что готовые гранулы катализатора имеют теплопроводность не менее 4 Вт/м·К.