

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения⁶: C07C 1/04, C10G 2/00, B01J 29/40/(B01J 29/40, 103:10, 103:26)	A1	(11) Номер международной публикации: WO 97/28108 (43) Дата международной публикации: 7 августа 1997 (07.08.97)
(21) Номер международной заявки: PCT/RU97/00016 (22) Дата международной подачи: 31 января 1997 (31.01.97) (30) Данные о приоритете: 96102071 1 февраля 1996 (01.02.96) RU (71)(72) Заявитель и изобретатель: ФАЛЬКЕВИЧ Генрих Семёнович [RU/RU]; 117465 Москва, ул. Генерала Тюленева, д. 25, корп. 1, кв. 68 (RU) [FALKE-VICH, Genrikh Semenovich, Moscow (RU)]. (72) Изобретатели; и (75) Изобретатели / Заявители (только для US): ГОРОХОВСКИЙ Виктор Анатольевич [RU/RU]; 121019 Москва, ул. Новый Арбат, д. 16, кв. 110 (RU) [GOROKHOVSKY, Viktor Anatolievich, Moscow (RU)]. КАЩИЦКИЙ Юрий Аркадьевич [RU/RU]; 142100 Подольск, ул. Советская, д. 36, кв. 14 (RU) [KASCHITSKY, Jury Arkadievich, Podolsk (RU)]. КРУПНИК Лeonид Иссакович [UA/UA]; 349940 Северодонецк, Гвардейский пр., д. 456, кв. 10 (UA) [KRUPNIK, Leonid Issakovich, Severodonetsk (UA)]. ОКОРОКОВ Виктор Анатольевич [RU/RU]; 142100 Подольск, ул. Зеленовская, д. 60, кв. 33 (RU) [OKOROKOV, Viktor		Anatolievich, Podolsk (RU)]. РОДИОНОВ Виктор Иванович [LV/LV]; LV-2015, Рига, ул. Калнциема, д. 101, кв. 37 (LV) [RODIONOV, Viktor Ivanovich, Riga (LV)]. РОСТАНИН Николай Николаевич [RU/RU]; 109263 Москва, ул. Малышева, д. 26, корп. 2, кв. 95 (RU) [ROSTANIN, Nikolai Nikolaevich, Moscow (RU)]. СЕДЫХ Александр Дмитриевич [RU/RU]; 117261 Москва, Ленинский пр., д. 696, корп. 3, кв. 397 (RU) [SEDYKH, Alexandr Dmitrievich, Moscow (RU)]. ФУРЕН Эдуард Львович [UA/UA]; 349940 Северодонецк, пр. Космонавтов, д. 23, кв. 140 (UA) [FUREN, Eduard Lvovich, Severodonetsk (UA)]. (74) Агент: КАЗАНЦЕВ Владимир Сергеевич; 107076 Москва, ул. Стромынка, д. 19, корп. 1, кв. 24 (RU) [KAZANTSEV, Vladimir Sergeevich, Moscow (RU)]. (81) Указанные государства: US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Опубликована <i>С отчетом о международном поиске.</i> <i>До истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-OCTANE COMPONENTS OF PETROL FROM A SYNTHETIC GAS (54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА (57) Abstract This invention provides a method for producing liquid hydrocarbons through catalytic conversion of a synthetic gas (CO + H₂), and may be used in the chemical industry, particularly in the production of engine fuels having low concentrations of aromatic hydrocarbons. The purpose of this invention is to improve the productivity of isoparaffin hydrocarbons (i.e. high-octane components of petrol) from a synthetic gas, and to increase the quantities of the components produced. In order to achieve this purpose, the method for producing high-octane components of petrol from a synthetic gas (H₂/CO = 1 - 12) comprises the step of heating C₁-C₁₁ hydrocarbon mixtures where the C₅ fraction is enriched with isoparaffin hydrocarbons, essentially isopentane and 2-methylpentane. This heating is performed at a temperature of 330-400 °C, under a pressure of 6-15 MPa and at a raw material volumetric feeding speed of 50-11,000 hr.⁻¹ when in contact with the catalyst. Particles of the catalyst comprise pentazyl-type zeolite and a zinc-chromium catalyst of methanol synthesis based on the atomic ratio Zn/Zn + Cr = 0.6 - 0.8, the concentration of the zeolite component being 10-50 wt.%. According to the present invention, the zeolite component is a crystalline aluminium silicate (SiO₂/Al₂O₃ = 25 - 150) containing 0.2 - 0.5 wt.% of sodium oxide and 0.1 - 5 wt.% of rare earth oxides; the catalyst being restored at a temperature not exceeding 400 °C. Application of this method results in increased productivity and larger quantities of the desired product.		

(57) Реферат

Изобретение относится к способам получения жидких углеводородов каталитической конверсией синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) и может быть использовано в химической промышленности, в частности для производства моторных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов.

Технической задачей, решаемой изобретением, является повышение производительности процесса получения из синтез-газа изопарафиновых углеводородов - высокооктановых компонентов бензинов, а также повышение выхода этих компонентов.

Решение поставленной задачи обеспечивается тем, что в способе получения высокооктановых компонентов бензинов из синтез-газа ($\text{H}_2 / \text{CO} = 1-12$) смеси углеводородов C_1-C_{11} , в которых фракция C_5 обогащена изопарафиновыми углеводородами, в основном, изопентаном и изогексанами, при температуре 330-400°C, давлении 6-15 МПа, объемной скорости подачи сырья 50-11000 ч⁻¹ при контакте с катализатором, частицы которого содержат цеолит типа пентасилов и цинк-хромовый катализатор синтеза метанола с атомным отношением $\text{Zn}/\text{Zn} + \text{Cr}$ 0,6 - 0,8 при содержании цеолитного компонента 10-50% м., согласно изобретению цеолитный компонент - кристаллический аплюмосипикат с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25-150$, содержащий 0,2-0,5 % м. оксида натрия и 0,1-5 % м. оксидов редкоземельных элементов, и катализатор восстановлен при температуре не выше 400°C.

При использовании способа значительно повышается производительность и выход целевых продуктов.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

5 **Способ получения высокооктановых компонентов бензинов из синтез-газа.**

Изобретение относится к способам получения жидких углеводородов каталитической конверсией синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) и может быть использовано в химической промышленности, в частности для производства моторных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов.

Предшествующий уровень техники

Селективность превращения синтез-газа в ценные углеводороды (сжиженный газ, автомобильные бензины, ароматические углеводороды и др.) определяется свойствами катализатора и условиями процесса. Известно, что эффективными катализаторами конверсии синтез-газа в смесь углеводородов, обогащенную C_5 - C_{11} , являются композиции неорганических металлосодержащих компонентов, активных в восстановлении CO , и цеолитов, в частности, декатионированных пентасилов H-ZSM-5, H-ZSM-11, см., пат. США № 4086262, 1978 г., [1].

20 Дальнейшие усовершенствования способа получения топливных компонентов из синтез-газа достигались, в основном, за счет изменения активности компонентов бифункциональных катализаторов, определяемой их составом и способом приготовления. Так, увеличение выхода ароматических углеводородов в процессе превращения синтез-газа на двухкомпонентном катализаторе, состоящем из цеолита и цинк-хромового катализатора синте-
25 за метанола, согласно пат. США № 4188336, 1980 г., [2], достигается при

фракции таблетированного катализатора с размером частиц 10-30 меш., при этом компонент синтеза метанола на основе оксидов цинка и хрома наиболее эффективен при атомном отношении Zn/Cr , менее 4/1, а способ приготовления этого компонента не имеет значения.

5 Важным направлением синтеза углеводородов из CO и H_2 на бифункциональных катализаторах является получение низкокипящих изопарафиновых углеводородов, особенно изопентана и изогексанов, которые могут быть использованы в качестве высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, например, при компаундировании с концентратом ароматических углеводородов, полученном на цеолитных катализаторах из газов C_2 -
10 C_4 . Добавление легких изопарафинов в бензины, обогащенные ароматическими углеводородами, обеспечивает равномерное распределение детонационных свойств по фракциям, необходимое высококачественному автомобильному топливу.

15 В пат. США № 4507404, 1985 г., [3] предлагается способ получения смеси углеводородов из CO и H_2 ($H_2/CO = 1-5$), в которой фракция C_{5+} обогащена изопентаном и изогексанами, на катализаторе, полученном распылительной сушкой и прокаливанием при 425- 525°C смеси, состоящей из высококремнеземного цеолита, содержащего кроме SiO_2 хотя бы один из оксидов трехвалентных металлов (Al, Fe, Ca, Rh, Cr, Sc), и одного или более осадков, содержащих Zn и один или более металлов (Cr, Cu, Al) и полученных
20 добавлением щелочной среды к одному или более водному раствору солей этих металлов.

 Приведен состав продукта, полученного за 50 часов реакции в псевдо-
25 ожиженном слое катализатора, содержащего 15,2% м. цеолита ($SiO_2/Al_2O_3 =$

290, Na_2O около 0,02% м.) и цинк-хромовый компонент ($\text{Zn}/\text{Zn}+\text{Cr} = 0,67$), полученного распылительной сушкой и прокаленного при 500°C из синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO} = 1,44$) при 400°C , давлении 60 атм. и скорости подачи сырья 85 л/кг.ч. Смесь углеводородов содержит 63% м. жидких продуктов, состоящих из (% м.): парафинов (60), в том числе изопентана и изогексана (50), нафтен
5 нов (17) и ароматических углеводородов (23).

Однако, производительность и стабильность катализаторов, используемых в способе [3] невысока, поскольку предложенные условия прокаливания ухудшают пористую структуру катализатора, приводят к кристаллизации и снижению его удельной поверхности.
10

Наиболее близким к предлагаемому способу получения жидких изо-парафинов является процесс, описанный в пат. США № 4096163, 1978 г., [4].

В соответствии с [4] синтез-газ ($\text{CO}+\text{H}_2$) превращается с высокой селективностью в парафины $\text{C}_1\text{-C}_6$, преимущественно $\text{C}_2\text{-C}_4$, при контакте с
15 катализатором, содержащим цеолит, предпочтительно группы пентасилов, и активный в синтезе метанола компонент, содержащий Cu и или Cr (композиции Zn и Cr или их оксидов; Zn, Cr и оксидов Cr или Al ; $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cr}$ и La или их оксидов). В приведенных примерах реализации способа [4] при довольно высоких нагрузках катализатора по синтез-газу (объемная скорость
20 подачи $1210\text{-}6764 \text{ ч}^{-1}$) селективность превращения CO в углеводороды не превышает 55% (в расчете на углерод) и выход жидких углеводородов мал. В составе катализаторов использован декатионированный цеолит HZSM-5 с содержанием Na_2O не более 0,02 % м.

Раскрытие изобретения

Технической задачей, решаемой изобретением, является повышение производительности процесса получения из синтез-газа изопарафиновых углеводородов - высокооктановых компонентов бензинов, а также повышение выхода этих компонентов.

Решение поставленной задачи обеспечивается тем, что в способе получения высокооктановых компонентов бензинов из синтез-газа ($H_2/CO = 1-12$) смеси углеводородов C_1-C_{11} , в которых фракция C_5 обогащена изопарафиновыми углеводородами, в основном, изопентаном и изогексанами, при температуре 330-400°C, давлении 6-15 МПа, объемной скорости подачи сырья 50-11000 ч⁻¹ при контакте с катализатором, частицы которого содержат цеолит типа пентасилов и цинк-хромовый катализатор синтеза метанола с атомным отношением $Zn/Zn+Cr$ 0,6 - 0,8 при содержании цеолитного компонента 10-50% м., **согласно изобретению** цеолитный компонент - кристаллический аплюмосипикат с $SiO_2/Al_2O_3=25-150$, содержащий 0,2-0,5 % м. оксида натрия и 0,1-5 % м. оксидов редкоземельных элементов, и катализатор восстановлен при температуре не выше 400°C.

Техническим эффектом при реализации предложенного способа, является повышение выхода жидких углеводородов.

Предпочтительные варианты осуществления способа.

Согласно изобретению, целевой продукт получают из синтез-газа, представляющего собой смесь CO , H_2 и небольших количеств CO_2 и инертных газов, при соотношении основных компонентов $H_2/CO = 1-12$, способ-

ствующем увеличению скорости гидрирования промежуточных соединений и реально достигаемом при циркуляции непревращенного сырья.

Сравнительно низкое содержание оксида углерода в синтез-газе, поступающем на катализатор, для достижения приемлемой для промышленной реализации производительности катализатора компенсируется высокой нагрузкой катализатора по сырью.

Предлагаемые катализаторы, осуществляющие превращение синтез-газа в целевой продукт, в каждой своей частице содержат два компонента: цеолит и цинк-хромовую композицию - смесь оксида и хромита цинка с атомной долей цинка (на цинк и хром) 0,6-0,8, соответствующей области оптимальной активности в синтезе метанола из синтез-газа.

Цеолиты, используемые в составе предлагаемого катализатора, представляют собой отечественные аналоги пентасилов: ЦВМ, ЦВМШ (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25-40$), ЦВН, ЦВК (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40-150$), содержащие 0,2- 0,5% м. Na_2O и полученные прямым синтезом (ЦВН) или при обмене исходной Na - формы цеолита на H^+ - или NH_4^+ - форму. Все использованные цеолиты имели следующие показатели качества: адсорбционная емкость в статических условиях, $\text{см}^3/\text{г}$ по воде - не более 0,09; по гептану не менее 0,12; степень кристалличности по рентгенофазовому анализу, (в относительных %,) - не менее 95. Оксиды РЗЭ образуются при про-
калке при $500-550^\circ\text{C}$ цеолита, пропитанного азотнокислым раствором азотнокислых солей РЗЭ.

Активный в синтезе метанола цинк-хромовый компонент катализатора получают мокрым смешением оксида цинка и хромового ангидрида, например, как это описано в книге Мухленова И.П., "Технология катализаторов"

,Л,1979 г. стр.171-172. [5], или совместным осаждением гидратов цинка и хрома из растворов их нитратов 20%-ным раствором карбоната аммония с последующей промывкой и сушкой осадка.

Катализатор синтеза углеводородов получают смешением прокаленного
5 ного цеолита с цинк-хромовым компонентом при их весовом соотношении 1:5-1:1 и таблетированием смеси с добавкой 2-3% м. графита. Затем катализатор медленно нагревают в восстановительной среде (смесь метанола, водорода или синтез-газа с инертным разбавителем) до температуры 380-
- 400° С с целью формирования активного хромита цинка.

10 Цинк-хромовый компонент катализатора может быть восстановлен и до таблетирования с цеолитом. В этом случае цинк-хромовый компонент таблетировать, восстанавливают в приведенных условиях, дробят в дезинтеграторной мельнице и двухкомпонентный катализатор получают из увлажненной смеси порошков таблетированием с графитом.

15 Ниже приведены примеры, подтверждающие эффективность предлагаемого способа получения целевых продуктов.

Пример 1.

Готовят цеолитные компоненты катализатора конверсией синтез-газа на основе отечественных аналогов пентасилов. Цеолиты, ЦВК-1 и ЦВН
20 синтезированы с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$ и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$ с использованием тетрабутиламмония и моноэтаноламина соответственно. Цеолит ЦВМ синтезирован без использования органического основания. Водородные формы цеолитов с заданным остаточным содержанием Na_2O получены при двухкратном катионном обмене их с 30%-ным раствором азотнокислого аммония, последующей
25 сушкой и прокаливанием в течение 3 часов при 510-550° С. Цеолит

ЦВН с содержанием Na_2O 0,25 % м. получен прямым синтезом, без катионного обмена натрия и прокален в тех же условиях.

Для модифицирования цеолитов в качестве источника РЗЭ использован промышленный концентрат нитратов РЗЭ, содержащий в 1 л. 200 г оксидов РЗЭ следующего состава (% м.): CeO_2 - 48; Сумма La_2O_3 , Pr_2O_3 и Nd_2O_3 - 52. Расчетное количество концентрата РЗЭ наносили на цеолит методом безостаточной пропитки. Цеолиты с заданным содержанием оксидов РЗЭ получали при прокаливании пропитанных цеолитов при 500-550°C.

Характеристики приготовленных цеолитов приведены в табл.1.

10 **Пример 2.**

Готовят цинк - хромовые компоненты А,В,С катализатора конверсии синтез-газа. Композиции А (атомная доля цинка $\text{Zn}/\text{Zn}+\text{Cr} = 0,66$) и В ($\text{Zn}/\text{Zn}+\text{Cr} = 0,80$) получают методом смешения компонентов. Оксид цинка и хромовый ангидрид тщательно измельчают и перемешивают, постепенно добавляя воду, до получения однородной массы. Стехиометрические количества компонентов для композиций А и В соответственно следующие (в кг.): ZnO - 7,404 и 9,700; CrO_3 - 4,569 и 3,046; H_2O - 0,822 и 0,548.

Композицию С готовят методом осаждения: гидраты цинка и хрома осаждают из раствора, содержащего 5,024 кг. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 4,218 кг. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ раствором 2,552 кг. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 10,2 л. воды, осадок отфильтровывают и промывают водой до отсутствия анионов NO_3^- .

20 **Пример 3.**

Готовят двухкомпонентные катализаторы конверсии синтез-газа, используя синтезированные по примерам 1 и 2 цеолиты и цинк-хромовые компоненты, смешивая их в расчетных количествах (Табл.1). Полученные массы

смешивают с 3% графита и формуют в таблетки диаметром 9 мм. и высотой 6 мм. Катализаторы восстанавливают в реакторе в среде азота с дозировкой до 5% синтез-газа в следующих условиях: давление 3 МПа, объемная скорость газа 10000 ч⁻¹, разогрев до 120 °С со скоростью 40 °С/час, до 220 °С - 5 °С/час, до 380-400 °С - 10 °С/час; при 120, 180, 220, 360, 380 и 400 °С - выдержка в течении трех часов.

В катализаторах 1 и 7 используют цинк-хромовый компонент А, восстановленный предварительно, до смешения с цеолитом. Для этого свежую цинк-хромовую композицию таблетируют, восстанавливают в указанных условиях, затем измельчают в дезинтеграторной мельнице. Катализаторы получают смешением порошка восстановленного цинк-хромового компонента с цеолитом в заданной пропорции и таблетированием с 3% м. графита.

Катализаторы конверсии синтез-газа

Таблица 1

15

Катализатор	Цинк-хромовый компонент		Цеолитовый компонент				
	композиция	атомная доля Zn (Zn/ Zn+Cr)	Цеолит	Содержание цеолита в катализаторе, % m	Na ₂ O, % m	Оксиды РЗЭ, % m	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (моль)
1	А восст.	0,66	ЦВН	20	0,25	0,1	42
2	В	0,8	ЦВМ	50	0,50	0,2	25
2А	В	0,8	ЦВМ	50	менее 0,02	отсут.	25
3	А	0,66	ЦВК	20	0,20	0,5	150
4	С	0,60	ЦВМ	20	0,20	5,0	25
5	В	0,8	ЦВН	50	0,25	0,1	42
6	А	0,66	ЦВН	20	0,25	0,1	42
7	А восс.	0,66	ЦВМ	10	0,20	2,5	25

Примеры 4-11.

Катализаторы, полученные по примеру 3, используют для получения углеводородов из синтез-газа ($H_2/CO = 1-12$) в проточном изотермическом реакторе с загрузкой катализатора 1,9 л. при температуре в реакторе 330-400°C, давлении 6,0-15,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 50 - 11000 ч⁻¹. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали хроматографическими методами.

В табл.2 приведены условия и результаты экспериментов. Данные по составу продуктов - средние за 72 часа работы катализаторов. Из этой таблицы видно, что в вышеприведенных примерах реализации способа превращения синтез-газа, согласно изобретению, выход бензиновых углеводородов $C_5 - C_{11}$, составляет не менее 63% м., причем 61- 77% м. из них составляют изопарафиновые углеводороды, а 40 - 64 % м. (т.е. 70 - 85% м. от изопарафинов) - изопентан и изогексан.

Промышленная применимость.

При реализации предлагаемого способа, в полученных жидких углеводородах суммарная доля ароматических и олефиновых углеводородов незначительна и составляет 6 - 13% м. Полученные по предлагаемому способу жидкие углеводороды могут быть использованы в качестве основы для получения высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов. Для сравнения приведены результаты превращения синтез-газа на катализаторе 2А, содержащем немодифицированный цеолит (пример 11). Выход целевых продуктов в этом случае значительно ниже, чем по предлагаемому способу.

Таблица 2

Превращение синтез-газа на двухкомпонентных катализаторах

№№ приме- ра	Ката- лиза- тор	Н ₂ СО	Давле- ние, мПА	Темпе- ратура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Конвер- сия СО, % об.	Селек- тив- ность С ₃₊ на С ₁₊ % м.	Выход С ₅₊ , % м. на углево- дороды	Состав				% м.	олефи- ны + арома- тичес- кие уг- леводо- роды
									н-пара- фины	изопа- рафи- ны	изолен- тан и изогек- саны	цикло- пара- фины		
4	1	8,5	80	345	6600	50	89	64	8,2	77,2	64,4	8,6	6,0	
5	2	8,5	150	350	6600	47	86	78	5,5	68,3	51,1	15,4	10,8	
6	3	1	80	350	6600	45	97	71	4,7	61,5	44,2	20,8	13,0	
7	4	12	150	400	1300	65	81	63	5,0	78,8	55,4	9,7	6,5	
8	5	8,5	60	330	1300	42	92	75	4,5	74,9	40,5	11,5	9,1	
9	6	12	150	385	11000	31	88	65	8,7	77,4	59,5	7,1	6,8	
10	7	1	80	385	50	65	93	65	6,8	71,0	61,5	11,2	11,0	
11	2А	8,5	150	350	6600	47	85	58	9,1	43,6	31,0	17,8	29,5	

Формула изобретения

1. Способ получения высокооктановых компонентов бензинов из синтез-газа ($H_2/CO = 1-12$) смеси углеводородов C_1-C_{11} , в которых фракция C_5 обогащена изопарафиновыми углеводородами, в основном, изопентаном и изогексанами, при температуре 330-400°C, давлении 6-15 МПа, объемной скорости подачи сырья 50-11000 ч⁻¹ при контакте с катализатором, частицы которого содержат цеолит типа пентасилов и цинк-хромовый катализатор синтеза метанола с атомным отношением $Zn/Zn+Cr$ 0,6 - 0,8 при содержании цеолитного компонента 10-50% м., отличающийся тем, что цеолитный компонент - кристаллический аплюмосипикат с $SiO_2/Al_2O_3=25-150$, содержащий 0,2-0,5 % м. оксида натрия и 0,1-5 % м. оксидов редкоземельных элементов, и катализатор восстановлен при температуре не выше 400°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 97/00016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ : C07C 1/04, C10G 2/00, B01J 29/40/(B01J 29/40, 103:10, 103:26)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ : C07C 1/04, C10G 2/00, B01J 29/40, 29/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4086262 (MOBIL OIL CORPORATION), 25 April 1978 (25.04.78)	1
A	US, A, 4096163 (MOBIL OIL CORPORATION), 20 June 1978 (20.06.78)	1
A	US, A, 4188336 (MOBIL OIL CORPORATION), 12 February 1980 (12.02.80)	1
A	US, A, 4507404 (SHELL OIL COMPANY), 26 March 1985 (26.03.85)	1
A	EP, A1, 0120510 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAP-PIJ B.V.), 3 October 1984 (03.10.84)	1
A	SU, A1, 1685504 (MOSKOVSKY INSTITUT NEFTI I GAZA im.I.M. GUBKINA et al), 23 October 1991 (23.10.91)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1997 (15.05.97)

Date of mailing of the international search report

29 May 1997 (29.05.97)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕМеждународная заявка №
PCT/RU 97/00016**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

C07C 1/04, C10G 2/00, B01J 29/40/(B01J 29/40, 103:10, 103:26)

Согласно международной патентной классификации (МПК-6)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6

C07C 1/04, C10G 2/00, B01J 29/40, 29/48

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US, A, 4086262 (MOBIL OIL CORPORATION), 25 апреля 1978 (25.04.78)	1
A	US, A, 4096163 (MOBIL OIL CORPORATION), 20 июня 1978 (20.06.78)	1
A	US, A, 4188336 (MOBIL OIL CORPORATION), 12 февраля 1980 (12.02.80)	1
A	US, A, 4507404 (SHELL OIL COMPANY), 26 марта 1985 (26.03.85)	1
A	EP, A1, 0120510 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAP-PIJ B.V.), 03 октября 1984 (03.10.84)	1
A	SU, A1, 1685504 (МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА и др.), 23 октября 1991 (23.10.91)	1

☒ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

"У" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска:
15 мая 1997 (15.05.97)Дата отправки настоящего отчета о международном поиске:
29 мая 1997 (29.05.97)Наименование и адрес Международного поискового органа:
Всероссийский научно-исследовательский институт
институт государственной патентной экспертизы,
Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1
Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧАУполномоченное лицо:
Н.Кириллова
Телефон №: (095)240-5888

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)