

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033748**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.21

(21) Номер заявки
201791650

(22) Дата подачи заявки
2016.02.12

(51) Int. Cl. **C07C 1/04** (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) **2015/01288**

(32) **2015.02.25**

(33) **ZA**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/IB2016/050745**

(87) **WO 2016/135577 2016.09.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САСОЛ ТЕХНОЛОДЖИ (ПТИ)
ЛИМИТЕД (ZA)**

(72) Изобретатель:
**Ботха Йан Маттхеус, Висагие Йацобус
Луцас, Талйаард Йана Хелонсе,
Меьер Рита (ZA), Цуллен Адам (GB)**

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

(56) FELTES T.E. ET AL.: "Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO₂ FischerTropsch catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 270, no. 1, 22 March 2010 (2010-03-22), pages 95-102, XP026916185, ISSN: 0021-9517, DOI:10.1016/J.JCAT.2009.12.012 [retrieved on 2010-01-25] "The supported Co₃O₄ on TiO₂ [...] 5°C/min ramp)", page 96, left-hand column "After dertermination [...] as precursor"; page 96, right-hand column 2.3 Catalyst testing; page 97, left-hand column; table 1 "The characteristic influence [...] Mn loading"; page 100, left-hand column; figure 9; table 3

US-A1-2007123594
US-A1-2014080929
US-A1-2014088206
WO-A2-2014020507
US-A1-2014045953

(57) Изобретение относится к катализаторам, в частности к кобальтсодержащей каталитической композиции. Настоящее изобретение также относится к способу получения кобальтсодержащей каталитической композиции в форме предшественника катализатора, способу получения кобальтсодержащей каталитической композиции и способу синтеза углеводородов, в котором используют такую кобальтсодержащую каталитическую композицию. Согласно первому аспекту изобретения предложена кобальтсодержащая каталитическая композиция для синтеза углеводородов, выполненная в форме активного катализатора, содержащая кобальт (Co⁰), или каталитическая композиция, которая является предшественником катализатора, содержащим соединение кобальта, причем соединение кобальта представляет собой соль кобальта или оксид кобальта, кобальт (Co⁰) или соединение кобальта, нанесенные на и/или в носитель катализатора.

B1**033748****033748****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к катализаторам, в частности к кобальтсодержащей каталитической композиции. Настоящее изобретение также относится к способу получения кобальтсодержащего предшественника катализатора, способу получения кобальтсодержащего катализатора и способу синтеза углеводородов, в котором используют такой катализатор.

Уровень техники

Синтез углеводородов из синтез-газа (синтетического газа), содержащего водород и монооксид углерода, при наличии катализатора синтеза Фишера-Тропша (ФТ) является общеизвестным как синтез ФТ. Во время синтеза ФТ синтетический газ входит в контакт с катализатором синтеза ФТ в условиях синтеза ФТ для получения углеводородов. Один из типов катализатора, который часто используется в низкотемпературном синтезе ФТ (НТФТ), включает активный компонент катализатора, такой как Co, нанесенный на и/или в носитель катализатора, такой как оксид алюминия, оксид кремния, оксид титана, оксид магния и т.п., и полученные углеводороды обычно находятся в форме воскообразного углеводородного продукта.

Известно, что во время синтеза ФТ активность катализаторов, таких как Co, нанесенных на носитель, обычно уменьшается со временем (то есть катализатор дезактивируется), в результате чего меньшее количество синтетического газа преобразуется в углеводороды. Эта характеристика катализатора, что его активность может уменьшаться со временем во время синтеза углеводородов, называется стабильностью активности катализатора.

Как указано выше, отсутствие активности катализатора имеет такие последствия, что катализатор дезактивируется с течением времени и затем получают меньше углеводородов. Для преодоления этих последствий температура процесса синтеза ФТ может быть увеличена для компенсации потери активности катализатора. Однако повышение температуры реакции имеет недостаток, что во время синтеза ФТ образуется больше нежелательного метана. Другие дорогостоящие исследования, такие как повышенная загрузка катализатора, регенерация катализатора или восстановление катализатора, также могут быть взяты для восстановления производства углеводорода.

В данной области техники известно, что многие различные элементы, такие как модификаторы, легирующие вещества, усилители, могут вводиться в катализаторы для улучшения определенных аспектов катализатора, таких как улучшенная гидротермальная стабильность, улучшенная способность к восстановлению активного элемента, улучшенная активность катализатора, улучшенная селективная способность продукта катализатора и улучшенная стабильность активности катализатора во время синтеза ФТ. Длинный перечень таких элементов известен как подходящий для целей, указанных выше, например, Si, Ti, Zr, Cu, Zn, Ba, Co, Ni, La, W, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Tl, Mg, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, Mn, Pt, Pd, Re и Ru. В настоящее время обнаружено, что получены неожиданные преимущества, если Ti и Mn в комбинации включены в кобальтсодержащий катализатор.

WO 2014020507; WO 9961550; Applied Catalysis A: General, 419-420 (2012) 148-155; WO 2008104793; WO 2012107718; AU 2013203123; US 20120252665 A1; Fuel Processing Technology, 89 (2008) 455-459 and Catalysis Today, 197 (2012) 18-23 раскрывают включение Ti в катализаторы.

Включение Mn в катализаторы раскрыто в Journal of Catalysis, 246 (2007) 91-99; Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006), 8626-8639; EP 0966415 A1; US 6333294 B1; US 20020010221 A1; Fuel Processing Technology, 90 (2009) 901-908; Journal of Catalysis, 288 (2012) 104-114; Journal of Catalysis, 237 (2006) 152-161; US 20080132589; US 20080064769 A1; US 20100099780 A1 и US 20040127352 A1.

Кобальтсодержащая каталитическая композиция с носителем катализатора TiO₂ раскрыта в обоих the Journal of Catalysis, 270 (2010) 95-102 и в US 2007123594 A1. US 2014080929 A1 раскрывает носители катализатора, такие как модифицированные носители оксида алюминия. US 2014088206 A1 демонстрирует поддерживаемый катализатор ФТ с кобальтом, нанесенным на модифицированный носитель катализатора.

WO 2014020507 относится к титансодержащему носителю катализатора, который получают путем контактирования носителя катализатора с органическим соединением титана или совместной гидролизацией гидролизуемого органического соединения титана и соединения оксида алюминия. В US 2014045953 A1 раскрыты два отдельных носителя из оксида кремния для катализатора, первый носитель, модифицированный с марганцем, и второй носитель, модифицированный с титаном. Эти документы не раскрывают комбинацию Ti и Mn на носителе катализатора в соответствии с настоящим изобретением.

Наиболее удивительно, в настоящее время обнаружено, что когда катализатор на носителе из кобальта включает как титан, так и марганец, активность и/или стабильность активности катализатора и/или более низкая селективная способность по метану катализатора и/или более низкая поддержка растворения носителя улучшается во время синтеза углеводородов, причем синтетический газ контактирует с катализатором. Это показано на примерах изобретения, например, на фиг. 1, 2 и 3 и табл. 5, 7, 10 и 12 ниже.

Описание изобретения

Кобальтсодержащая каталитическая композиция.

Согласно первому аспекту изобретения предложена кобальтсодержащая каталитическая компози-

ция, содержащая кобальт и/или соединение кобальта, нанесенное на и/или в носитель катализатора; каталитическая композиция также включает соединение титана на и/или в носителе катализатора и соединение марганца на и/или в носителе катализатора.

Каталитическая композиция может представлять собой каталитическую композицию синтеза углеводородов для синтеза углеводородов и/или оксигенатов углеводородов, по меньшей мере, из водорода и монооксида углерода. Предпочтительно каталитическая композиция представляет собой каталитическую композицию синтеза Фишера-Тропша (ФТ) для проведения синтеза Фишера-Тропша. Синтез ФТ может быть осуществлен в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с трехфазным псевдооживленным слоем или в реакторе с неподвижным кипящим слоем. Предпочтительно синтез ФТ представляет собой трехфазный процесс синтеза ФТ в трехфазном псевдооживленном слое.

В одном варианте осуществления изобретения каталитическая композиция может включать соединение кобальта, в этом случае каталитическая композиция может быть предшественником катализатора. Соединение кобальта может быть солью кобальта или оксидом кобальта или кобальтом (Co^0) или соединением кобальта, нанесенными на и/или в носитель катализатора. Соль кобальта может содержать любую подходящую соль кобальта, такую как гидроксид кобальта или нитрат кобальта. Оксид кобальта может быть выбран из группы, состоящей из CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, Co_3O_4 , Co_2O_3 и смеси двух или более из нее. Предпочтительно оксид кобальта представляет собой Co_3O_4 .

В другом варианте осуществления изобретения каталитическая композиция может включать кобальт (Co^0), в этом случае каталитическая композиция может быть активным катализатором. Кобальт может быть в форме частиц или предпочтительно кристаллитов, распределенных по поверхности носителя.

Предшественник катализатора или катализатор может содержать кобальт (Co) при загрузке от 5 до 70 г Co/100 г носителя катализатора, предпочтительно от 20 до 40 г Co/100 г носителя катализатора и более предпочтительно от 25 до 35 г Co/100 г носителя катализатора.

Каталитическая композиция может также включать легирующее вещество, предпочтительно легирующее вещество, способное повышать восстановительную способность соединения кобальта. Легирующее вещество может быть в форме легирующего вещества, которое является соединением металла, выбранного из группы, включающей палладий (Pd), платину (Pt), рутений (Ru), рений (Re) или смеси двух или более из них. Массовое соотношение металла легирующего вещества (особенно металлического палладия или металлической платины) к металлическому кобальту может составлять от 1:300 до 1:3000.

Носитель катализатора может быть выбран из группы, состоящей из оксида алюминия в форме одного или нескольких оксидов алюминия; оксида кремния (SiO_2); оксида титана (TiO_2); оксида магния (MgO); оксида цинка (ZnO) и смеси двух или более из них. Предпочтительно носитель выбирают с группы, состоящей из оксида алюминия в форме одного или нескольких оксидов алюминия, выбранных из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия, тета-оксида алюминия и смеси двух или более из них; оксида кремния (SiO_2); оксида магния (MgO); оксида цинка (ZnO) и смеси двух или более из них.

Предпочтительно носитель представляет собой носитель катализатора на основе оксида алюминия или носитель катализатора на основе оксида кремния (SiO_2).

Предпочтительно группа включает или предпочтительно состоит из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия и смеси гамма-оксида алюминия и дельта-оксида алюминия.

Предпочтительно носитель катализатора представляет собой носитель катализатора на основе оксида алюминия или носитель катализатора на основе оксида кремния (SiO_2).

Носитель катализатора на основе оксида алюминия может быть таким, который доступен под торговой маркой Puralox, предпочтительно Puralox SCCa 2/150 от SASOL Germany GmbH. Puralox SCCa 2/150 (торговая марка) представляет собой высушенный распылением носитель из оксида алюминия, состоящий из смеси гамма- и дельта-оксида алюминия. Оксид алюминия может также представлять собой продукт, поставляемый фирмой SASOL Germany GmbH, известный как прокаленный кальцинированный PURAL 200TM.

Оксид алюминия предпочтительно представляет собой кристаллическое соединение, которое может быть описано формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 1$. Термин "оксид алюминия", таким образом, исключает $\text{Al}(\text{OH})_3$, и $\text{AlO}(\text{OH})$, но включает такие соединения, как гамма-, дельта- и тета-оксид алюминия.

Предпочтительно носитель катализатора из оксида алюминия включает более 50 мас.% Al_2O_3 , предпочтительно более 80 мас.% Al_2O_3 и наиболее предпочтительно более 90 мас.% Al_2O_3 .

Носитель катализатора на основе оксида кремния (SiO_2) может представлять собой осажденный носитель из оксида кремния. Предпочтительно он является выделяющим газы (он также может называться пироженным) носителем из оксида кремния или носителем из силикатного геля. Предпочтительно он представляет собой аморфный носитель из оксида кремния, особенно аморфный пироженный носитель из оксида кремния или аморфный носитель из силикатного геля.

Носитель катализатора из оксида алюминия представляет собой пористый носитель, и предпочтительно он также имеет предварительную форму. Носитель из оксида алюминия предпочтительно имеет

средний диаметр пор между 8 и 50 нм, более предпочтительно между 10 и 15 нм.

Носитель катализатора на основе оксида кремния представляет собой пористый носитель, и предпочтительно он также имеет предварительную форму. Носитель из оксида кремния может иметь средний диаметр пор от 10 до 20 нм.

Объем пор носителя может быть между 0.1 и 1 мл/г носителя катализатора, предпочтительно между 0.3 и 0.9 мл/г носителя катализатора.

Предварительно сформованный носитель может представлять собой носитель, состоящий из частиц, предпочтительно со средним размером частиц между 1 и 500 мкм, предпочтительно между 10 и 250 мкм, еще более предпочтительно между 45 и 200 мкм.

Предпочтительно каталитическая композиция включает более 1 мас.% и не более чем 10 мас.% Ti в расчете на массу носителя катализатора из оксида алюминия или другого носителя катализатора, включая носитель катализатора из оксида кремния (SiO_2) (исключая массу Ti), причем Ti присутствует в форме одного или более соединений титана.

Предпочтительно каталитическая композиция не включает более чем 5 мас.% Ti, предпочтительно не более чем 3.5 мас.% Ti. Предпочтительно титан в форме одного или более соединений титана может присутствовать в и/или на носителе катализатора в количестве более чем 1.5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 2.0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 2.4 мас.% Ti.

Предпочтительно титан в форме одного или более соединений титана может присутствовать в и/или на носителе катализатора в количестве менее чем 3.5 мас.%, предпочтительно не более чем 3 мас.%, но предпочтительно более чем 2 мас.% Ti.

Предпочтительное количество титана в форме одного или более соединений титана, присутствующего в и/или на носителе катализатора, составляет около 2.6 мас.% Ti. Ti предпочтительно присутствует в виде оксида титана.

Предпочтительно Ti включается в качестве модификатора носителя, то есть Ti, который был введен на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокаленный) до того, как соединение кобальта было введено на и/или в носитель катализатора.

Альтернативно, Ti может быть включен в качестве усилителя, то есть Ti, который был введен на и/или в носитель катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора.

Предпочтительно каталитическая композиция включает более чем 0.5 мас.% и менее чем 10 мас.% Mn в расчете на массу носителя катализатора из оксида алюминия или другого носителя катализатора, включая носитель катализатора из оксида кремния (SiO_2) (за исключением массы Mn), причем Mn присутствует в форме одного или нескольких соединений марганца.

Предпочтительно каталитическая композиция не включает более чем 7.5 мас.% Mn, предпочтительно не более чем 5 мас.% Mn. Предпочтительно марганец в форме одного или нескольких соединений марганца может присутствовать в и/или на носителе катализатора в количестве более чем 1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1.5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 1.8 мас.% Mn.

Предпочтительно марганец в форме одного или более соединений марганца может присутствовать в и на носителе катализатора в количестве менее чем 5 мас.%, предпочтительно не более чем 3.5 мас.%, но предпочтительно более 1.8 мас.% Mn.

Предпочтительное количество марганца в форме одного или более соединений марганца, присутствующего в и на носителе катализатора, составляет приблизительно 3.1 мас.% Mn. Марганец предпочтительно присутствует в виде оксида марганца.

Mn может быть включен в качестве усилителя, то есть Mn, который был введен на и/или в носитель катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора.

Альтернативно и предпочтительно Mn может быть включен в качестве модификатора носителя, то есть Mn, который был введен на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокаленный) до введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора.

В одном варианте осуществления изобретения каталитическая композиция не включает или, по существу, не содержит Re. Предпочтительно, если какое-либо Re присутствует в каталитической композиции, массовое отношение Re к Co ниже 0.001:1.

Способ получения кобальтсодержащего предшественника катализатора.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предлагается способ получения кобальтсодержащей каталитической композиции в форме предшественника катализатора, способ включает стадии, на которых вводят соединения кобальта, соединения титана, соединения марганца или (i) на носитель катализатора, или (ii) в носитель катализатора, или (iii) как на, так и в носитель катализатора, при этом соединение марганца и титана вводят одновременно или отдельно до и/или во время и/или после введения соединения кобальта; при этом соединение кобальта представляет собой соль кобальта или оксид кобальта; носитель катализатора выбирают из группы, состоящей из оксида алюминия в форме одного или нескольких оксидов алюминия, выбранных из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия, тета-оксида алюминия и смеси двух или более из них; оксида кремния (SiO_2); оксида магния (MgO); оксида цинка (ZnO) и смеси двух и более из них; соединения марганца представляет собой неорганическое

соединение марганца, или органическое соединение марганца, или гидролизуемое соединение марганца, а соединение титана представляет собой неорганическое соединение титана, или органическое соединение титана, или гидролизуемое соединение титана.

В способе дополнительно вводят или (i) на носитель катализатора, или (ii) в носитель катализатора, или (iii), как на носитель, так и в носитель катализатора легирующее вещество, способное повышать восстановительную способность соединения кобальта, которое находится в виде легирующего соединения металла, выбранного из группы, включающей палладий (Pd), платину (Pt), рутений (Ru), рений (Re) или смесь двух или более из них.

Понятно, что при введении соединения на и/или в носитель катализатора соединение может контактировать с предшественником соединения носителя или оно может контактировать с самим носителем.

Предшественник катализатора предпочтительно представляет собой предшественник катализатора, как описано выше.

Способ дополнительно включает одну или несколько стадий прокаливания, причем соединения титана и марганца, введенные на и/или в носитель катализатора, превращаются в оксид титана и оксид марганца соответственно.

Носитель катализатора предпочтительно представляет собой носитель катализатора, как описано выше, и предпочтительно он представляет собой носитель катализатора из оксида алюминия или оксида кремния (SiO_2).

Способ получения титансодержащего предшественника катализатора.

Соединение титана может быть введено на и/или в носитель катализатора (носитель катализатора может содержать носитель катализатора, отличный от носителя катализатора из оксида алюминия, предпочтительно он содержит носитель катализатора из оксида алюминия или носитель катализатора из оксида кремния (SiO_2)) путем приготовления титансодержащего материала носителя катализатора через (i) контактирование материала носителя катализатора (материал носителя катализатора может содержать материал носителя катализатора, отличный от материала носителя катализатора на основе алюминия, предпочтительно он содержит материал носителя катализатора на основе алюминия или материал носителя катализатора на основе кремния) с соединением титана, или (ii) совместное гидролизование соединения титана и $\text{Al}(\text{OR})_3$, где все R являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой органическую группу; и прокаливание титансодержащего материала носителя катализатора при температуре выше 200°C для получения носителя катализатора (носитель катализатора может содержать носитель катализатора, отличный от носителя катализатора из оксида алюминия, но предпочтительно он содержит носитель катализатора из оксида алюминия или носитель катализатора из оксида кремния (SiO_2)), который включает Ti в форме одного или нескольких соединений титана.

При использовании в описании далее "носитель катализатора" и "материал носителя катализатора" следует понимать также относящимися к конкретным носителям катализатора и материалам носителя катализатора соответственно таким образом, как изложено в приведенном выше абзаце, если контекст, в котором указанная формулировка используется, явно не диктует иначе. Например, в контексте "носителя катализатора из оксида алюминия" он относится только к носителю катализатора из оксида алюминия и не к другим указанным носителям катализатора.

Контактирование материала носителя катализатора с соединением титана.

Материал носителя катализатора может быть выбран из группы, состоящей из предшественника носителя катализатора, который превращается в носитель катализатора через его прокаливание; и носителя катализатора. Предшественник носителя катализатора может содержать предшественник носителя катализатора, отличный от предшественника носителя катализатора на основе алюминия. Предпочтительно предшественник носителя катализатора включает предшественник носителя катализатора на основе алюминия или предшественник носителя катализатора на основе кремния.

Следует понимать, что термин "предшественник носителя катализатора" также относится к конкретным предшественникам носителя катализатора, как указано в приведенном выше абзаце, если контекст, в котором указанная формулировка используется, не диктует иначе.

Когда материал носителя катализатора представляет собой предшественник носителя катализатора, соединение титана предпочтительно вводят на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокаливают) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления титан может служить в качестве модификатора носителя.

Предшественник носителя катализатора на основе алюминия может быть $\text{Al}(\text{OH})_3$ (таким как, например, гиббсит и/или байерит) и/или $\text{AlO}(\text{OH})$, и более предпочтительно он представляет собой бемит.

Предшественник носителя катализатора может быть сформован в виде частиц после введения соединения титана на и/или в предшественник носителя катализатора и предпочтительно перед его прокаливанием. Формование может быть выполнено, например, посредством сушки распылением.

Перед формованием предшественника носителя катализатора он может быть частично высушен. Полученный формованный продукт затем может быть подвергнут прокаливанию при температуре выше 200°C для превращения предшественника носителя катализатора в носитель катализатора. Прокаливание может происходить до введения соединения кобальта на и/или в формованный продукт. Для достижения

требуемого распределения частиц по размерам классификация может выполняться на формованном состоянии из частиц продукте с использованием, например, циклонов или сит.

Однако материалом носителя катализатора является предпочтительно носитель катализатора. Носитель катализатора предпочтительно пригоден для использования в качестве носителя в катализаторе для синтеза углеводородов и/или оксигенатов углеводородов, по меньшей мере, из водорода и монооксида углерода, в частности катализаторе синтеза Фишера-Тропша (ФТ).

Катализатор синтеза ФТ может быть использован в способе, который должен быть осуществлен в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с трёхфазным псевдоожиженным слоем или даже реакторе с неподвижным псевдоожиженным слоем. Предпочтительно, чтобы способ был выполнен в трехфазном реакторе синтеза ФТ с псевдоожиженным слоем.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения носитель катализатора или предшественник носителя катализатора можно вводить в контакт с соединением титана (и предпочтительно также прокаливаться) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления титан может служить в качестве модификатора носителя. Предпочтительно прокалывание титаносодержащего материала носителя катализатора также происходит до введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора из оксида алюминия.

В альтернативном варианте осуществления изобретения носитель катализатора или предшественник носителя катализатора может быть введен в контакт с соединением титана во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления титан может служить в качестве усилителя. Прокалывание титаносодержащего материала носителя катализатора затем осуществляют после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора.

Носитель катализатора может быть таким, как описано выше.

Как указано выше, материал носителя катализатора контактирует с соединением титана. Соединение титана может быть неорганическим соединением титана, но предпочтительно оно представляет собой органическое соединение титана.

Когда упоминается в данном описании, органическое соединение титана следует понимать как представляющее собой соединение титана, в котором титан связан, по меньшей мере, с одной органической группой посредством связи, например посредством ковалентной связи, координации металла к лиганду или ионного взаимодействия.

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

В одном варианте осуществления изобретения по меньшей мере одна органическая группа органического соединения титана может быть хелатным соединением, предпочтительно хелатным соединением, которое связывается с титаном посредством по меньшей мере одного неуглеродного атома, предпочтительно атома кислорода (предпочтительно посредством двух атомов кислорода). Предпочтительно все группы, связанные с титаном, представляют собой органические группы, и предпочтительно все указанные органические группы связаны с титаном через атом кислорода.

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

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

Альтернативно, R может быть при формуле $-OR^1$, где R^1 может представлять собой гидрокарбильную группу или она может представлять собой гетерогидрокарбильную группу (то есть органическую группу, состоящую из углерода, водорода и по меньшей мере одного атома, который не является углеродом или водородом), предпочтительно алкильную группу, предпочтительно алкильную группу и предпочтительно алкильную группу с не более чем восемью атомами углерода.

В одном варианте осуществления изобретения органическое соединение титана может быть выбрано из группы, состоящей из метоксид титана (IV); этоксид титана (IV); пропоксид титана (IV); изопропоксид титана (IV); диизопропоксид титана (IV) bis(ацетилацетонат); 2-этилгексоксида титана (IV); гексаоксид титана (IV); бутоксид титана (IV) и дигидроксид титана (IV) bis(лактат аммония).

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

Предпочтительно контактирование соединения титана с материалом носителя катализатора осуществляют путем пропитки. Подходящая пропитывающая жидкая среда может использоваться для осуществления контакта между соединением титана и материалом носителя катализатора. Пропитка может

быть начальной влажной пропиткой во влажном состоянии, но предпочтительно она представляет собой пропитку суспензионной фазы. Предпочтительно жидкая среда представляет собой неводную среду, такую как органическая жидкая среда, и предпочтительно она представляет собой спирт, такой как этанол. Альтернативно, жидкая среда представляет собой неорганическую жидкую среду, такую как вода. Предпочтительно жидкая среда представляет собой растворитель для соединения титана.

Пропитку предпочтительно проводят при температуре выше 25°C.

Температура может составлять 50-60°C. Пропитку можно проводить в течение периода времени от 1 мин до 20 ч, предпочтительно от 1 мин до 5 ч. Пропитка может осуществляться при атмосферном давлении.

После пропитки избыток пропитывающей жидкой среды может быть удален предпочтительно с помощью суши. Сушку предпочтительно проводят при давлении ниже атмосферного предпочтительно от 1 до 90 кПа. Сушку предпочтительно проводят при температуре выше 25°C, более предпочтительно при температуре не более 125°C.

Совместный гидролиз гидролизуемого соединения титана и Al(OR)_3 .

Следует отметить, что в варианте осуществления совместного гидролиза настоящего изобретения материал носителя катализатора представляет собой материал носителя катализатора на основе алюминия.

В варианте осуществления совместного гидролиза соединения титана предпочтительно вводят на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокалывают) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления титан может служить в качестве модификатора носителя.

Совместный гидролиз гидролизуемого соединения титана и Al(OR)_3 может быть осуществлен путем смешивания гидролизуемого соединения титана и Al(OR)_3 и гидролиза смеси. Гидролиз смеси можно проводить добавлением к смеси воды.

Предпочтительно титансодержащий материал носителя катализатора, который образуется при совместном гидролизе, представляет собой титансодержащий бемит. Титансодержащий бемит может быть высушен, и предпочтительно его формуют в виде частиц перед его прокаливанием. Формование может быть выполнено с помощью суши распылением. Полученный формованный продукт затем может быть подвергнут прокаливанию выше 200°C. Прокаливание может происходить до введения соединения кобальта на и/или в формованный продукт. Для достижения требуемого распределения частиц по размерам классификация может выполняться на формованном состоящем из частиц продукте с использованием, например, циклонов или сит.

Гидролизуемое соединение титана может представлять собой гидролизуемое органическое соединения титана. В данном описании гидролизуемое органическое соединения титана представляет собой соединение титана, в котором титан связан по меньшей мере с одним атомом кислорода по меньшей мере одной органической группы посредством связи, например посредством ковалентной связи, координации металла к лиганду или ионного взаимодействия.

В одном варианте осуществления изобретения по меньшей мере одна органическая группа гидролизуемого органического соединения титана может быть хелатным соединением, предпочтительно хелатным соединением, которое связывается с титаном посредством по меньшей мере одного атома кислорода, предпочтительно посредством двух атомов кислорода. Предпочтительно все группы, связанные с титаном, представляют собой органические группы, и предпочтительно все указанные органические группы связаны с титаном через атом кислорода.

В одном варианте осуществления изобретения гидролизуемое органическое соединения титана может представлять собой Ti(OR')_4 причем все R' являются одинаковыми или разными, и каждая представляет собой органическую группу. R' группы $-(\text{OR'})$ может быть связан или может не быть связанным с R' другой $-(\text{OR'})$ группы. R' может представлять собой ацильную или гидрокарбильную группу или может представлять собой гетерогидрокарбильную группу (то есть органическую группу, состоящую из углерода, водорода и по меньшей мере одного атома, который не является углеродом или водородом), предпочтительно гидрокарбильную группу, предпочтительно алкильную группу и предпочтительно алкильную группу с не более чем 12 атомами углерода, предпочтительно алкильную группу с не более чем 8 атомами углерода. Предпочтительно R' представляет собой алкил с более чем двумя атомами углерода. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения R' представляет собой гексил. Предпочтительно все группы R' являются одинаковыми.

В одном варианте осуществления изобретения гидролизуемое органическое соединения титана может быть выбрано из группы, состоящей из метоксид титана (IV); этоксид титана (IV); пропоксид титана (IV); изопропоксид титана (IV); диизопропоксид титана (IV) bis(ацетилацетонат); 2-этилгексоксида титана (IV); гексаоксид титана (IV); бутоксид титана (IV) и дигидроксид титана (IV) bis (лактат аммония).

R'' группы (OR'') в Al(OR'')_3 может быть связан или не связан с R'' другой (OR'') группы. R'' может представлять собой ацильную или гидрокарбильную группу или может представлять собой гетерогидрокарбильную группу (то есть органическую группу, состоящую из углерода, водорода и по меньшей мере одного атома, который не является углеродом или водородом), предпочтительно гидрокарбильную груп-

пу, предпочтительно алкильную группу и предпочтительно алкильную группу с не более чем 12 атомами углерода. Предпочтительно R" представляет собой алкил с более чем двумя атомами углерода. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения R" представляет собой гексил. Предпочтительно все группы R" являются одинаковыми.

Прокаливание титансодержащего материала носителя.

Прокаливание титансодержащего материала носителя катализатора может происходить в невосстановительной среде, предпочтительно в окислительной среде, такой как воздух. Прокаливание можно проводить в обжиговой печи с стационарным либо псевдоожиженным слоем. Вместо этого прокаливание может происходить во вращающейся печи. Однако наиболее предпочтительной является вращающаяся печь. Прокаливание обычно проводят в течение периода времени от 10 мин до 10 ч.

Во время прокаливания титансодержащего материала носителя катализатора, полученного путем контактирования материала носителя катализатора с соединением титана, соединение титана в и/или на материале носителя катализатора может реагировать, и/или может разлагаться, и/или может химически связываться с материалом носителя катализатора; однако, предпочтительно прокаливание превращает соединение титана в оксид титана предпочтительно путем разложения и/или реакции. При прокаливании титансодержащего материала носителя катализатора может происходить превращение в оксид алюминия-титана.

Прокаливание титансодержащего материала носителя предпочтительно проводят при температуре 350°C или выше, предпочтительно по меньшей мере 400°C, более предпочтительно выше 500°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 525°C. Предпочтительно прокаливание проводят при температуре ниже 1200°C, предпочтительно ниже 950°C.

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

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

Приготовление марганецсодержащего носителя катализатора.

Соединение марганца может быть введено на и/или в носитель катализатора путем приготовления марганецсодержащего материала носителя катализатора (i) контактированием материала носителя катализатора с соединением марганца, или (ii) совместным гидролизом гидролизуемого соединения марганца и $Al(OR)_{\text{R}}_3$, причем все R" являются одинаковыми или разными и каждый представляет собой органическую группу; и прокаливания марганецсодержащего материала носителя катализатора при температуре выше 180°C для получения носителя катализатора, который включает Mn в форме одного или нескольких соединений марганца.

Контактирование материала носителя катализатора с соединением марганца.

Материал носителя катализатора может быть выбран из группы, состоящей из предшественника носителя катализатора, который может быть конвертирован в носитель катализатора при его прокаливании; и носителя катализатора.

Когда материал носителя катализатора представляет собой предшественник носителя катализатора, соединение марганца предпочтительно вводят на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокаливают) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте марганец может служить в качестве модификатора носителя.

Предшественник носителя катализатора на основе алюминия может быть $Al(OH)_3$ (таким как, например, гиббсит и/или байерит) и/или $AlO(OH)$ и более предпочтительно он представляет собой бемит.

Предшественник носителя катализатора может быть сформован в виде частиц после введения соединения марганца на и/или в предшественник носителя катализатора и предпочтительно перед его прокаливанием. Формование может быть выполнено, например, посредством сушки распылением. Перед формованием предшественника носителя катализатора он может быть частично высушен. Полученный сформованный продукт затем может быть подвергнут прокаливанию для превращения предшественника носителя катализатора в носитель катализатора. Прокаливание может происходить до введения соединения кобальта на и/или в сформованный продукт. Для достижения требуемого распределения частиц по размерам классификация может выполняться на сформованном порошковом продукте с использованием, например, циклонов или сит.

Однако материалом носителя катализатора является предпочтительно носитель катализатора. Носитель катализатора предпочтительно является таким, как описано выше.

В одном варианте осуществления изобретения носитель катализатора или предшественник носителя катализатора может быть введен в контакт с соединением марганца перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления марганец может служить в качестве модификатора носителя. Предпочтительно прокаливание марганецсодержащего материала носителя катализатора также осуществляют перед введением соединения кобальта на и/или в носитель ката-

лизатора.

В альтернативном варианте осуществления изобретения носитель катализатора или предшественник носителя катализатора может быть введен в контакт с соединением марганца во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления изобретения марганец может служить в качестве промотора. Прокаливание марганецсодержащего материала носителя катализатора затем осуществляют после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора.

Предпочтительно носитель катализатора или предшественник носителя катализатора вводят в контакт с соединением марганца после введения соединения титана на и/или в носитель катализатора.

Носитель катализатора может быть таким, как описано выше.

Как указано выше, материал носителя катализатора контактирует с соединением марганца. Соединение марганца может представлять собой неорганическое соединение марганца, такое как марганец нитрат. Альтернативно, оно может быть органическим соединением марганца.

В данном описании органическим соединением марганца является соединение марганца, причем марганец связан по меньшей мере с одной органической группой посредством связи, например посредством ковалентной связи, координирования металла к лиганду или ионного взаимодействия.

Предпочтительно в органическом марганцевом соединении марганец связан по меньшей мере с одним не углеродным атомом по меньшей мере одной органической группы, в частности с атомом кислорода органической группы. Предпочтительно все группы, связанные с марганцем, представляют собой органические группы, и предпочтительно все указанные органические группы связаны с марганцем через атом кислорода. Соединение марганца может представлять собой марганец(II)ацетат тетрагидрат.

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

Предпочтительно контактирование соединения марганца с материалом носителя катализатора осуществляют путем пропитки. Для осуществления контакта между соединением марганца и материалом носителя катализатора может использоваться подходящая пропитывающая жидкая среда. Пропитка может быть начальной пропиткой во влажном состоянии. В предпочтительном альтернативном варианте осуществления пропитка может представлять собой пропитку в суспензионной фазе. Предпочтительно жидкая среда представляет собой неорганическую жидкую среду, такую как вода. Предпочтительно жидкая среда представляет собой растворитель для соединения марганца.

После пропитки избыток пропитывающей жидкой среды может быть удален предпочтительно с помощью суши. Сушку предпочтительно проводят при давлении ниже атмосферного, предпочтительно от 1 до 90 кПа. Сушку предпочтительно проводят при температуре выше 25°C, более предпочтительно при температуре не более 125°C.

Совместный гидролиз соединения марганца и Al(OR)_3 .

Следует отметить, что в варианте осуществления совместного гидролиза настоящего изобретения материал носителя катализатора, который образован, представляет собой материал носителя катализатора на основе алюминия.

В варианте осуществления совместного гидролиза соединения марганца предпочтительно вводят на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокаливают) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте марганец может служить в качестве модификатора носителя.

Совместный гидролиз гидролизуемого соединения марганца и Al(OR)_3 может быть осуществлен путем смешивания гидролизуемого соединения марганца и Al(OR)_3 и гидролизом смеси. Гидролиз смеси можно проводить добавлением к смеси воды.

Гидролизуемое соединение марганца может быть гидролизуемым органическим соединением марганца.

Предпочтительно марганецсодержащий материал носителя катализатора, который образуется при совместном гидролизе, представляет собой марганецсодержащий бемит. Марганецсодержащий бемит может быть высушен и предпочтительно его формуют в виде частиц перед его прокаливанием.

Формование может быть выполнено с помощью суши распылением. Полученный формованный продукт затем подвергают прокаливанию при температуре выше 180°C. Для достижения желательного распределения частиц по размерам классификация может выполняться на формованном порошковом продукте с использованием, например, циклонов или сит.

В данном описании гидролизуемое органическое соединения марганца представляет собой соединение марганца, причем марганец связывается по меньшей мере с одним атомом кислорода по меньшей мере одной органической группы посредством связи, например посредством ковалентной связи, координирования металла к лиганду или ионного взаимодействия.

Прокаливание марганецсодержащего материала носителя.

Прокаливание марганецсодержащего материала носителя катализатора может происходить в невосстановительной среде, предпочтительно в окислительной среде, такой как воздух. Прокаливание можно

проводить в обжиговой печи с стационарным либо псевдоожиженным слоем. Вместо этого прокаливание может происходить во вращающейся печи. В предпочтительном варианте осуществления прокаливание проводят в обжиговой печи с псевдоожиженным слоем. Прокаливание обычно проводят в течение периода времени от 10 мин до 10 ч.

При прокаливании марганецсодержащего материала носителя катализатора, полученного путем контактирования материала носителя катализатора с соединением марганца, соединение марганца в и/или на материале носителя катализатора может реагировать, и/или может разлагаться, и/или может химически связываться с материалом носителя катализатора; однако, предпочтительно прокаливание превращает соединение марганца в оксид марганца предпочтительно путем разложения и/или реакции. При прокаливании марганецсодержащего материала носителя катализатора, полученного совместным гидролизом, может происходить превращение в оксид алюминия-марганца.

Прокаливание марганецсодержащего материала носителя предпочтительно проводят при температуре 350°C или выше, предпочтительно по меньшей мере 400°C, более предпочтительно выше 500°C, еще более предпочтительно прокаливание проводят при температуре по меньшей мере 525°C. Предпочтительно прокаливание проводят при температуре ниже 1200°C, предпочтительно ниже 950°C.

Уровень Mn после прокаливания может быть таким, как описано выше.

В одном варианте осуществления изобретения соединение марганца может быть введено на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокалено) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления изобретения марганец может служить в качестве модификатора носителя. Альтернативно, соединение марганца может быть введено на и/или в носитель катализатора во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте марганец может служить в качестве промотора.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения соединение титана вводят на и/или в носитель катализатора (и предпочтительно также прокаливают) перед введением соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. В этом варианте осуществления титан может служить в качестве модификатора носителя.

Соединение титана и соединение марганца можно вводить отдельно или одновременно на и/или в носитель катализатора. В одном варианте осуществления соединения марганца вводят на и/или в носитель катализатора до или при введении соединения титана на и/или в носитель катализатора. В другом варианте осуществления соединения марганца вводят на и/или в носитель катализатора после того, как соединение титана введено на и/или в носитель катализатора.

В одном варианте осуществления соединения марганца может быть введено на и/или в носитель катализатора, который содержит соединение титана, причем соединения марганца вводят во время и/или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора, который содержит соединения титана. В последнем упомянутом варианте осуществления марганец может служить в качестве промотора.

Введение соединения кобальта на и/или в носитель катализатора.

Соединение кобальта может быть введено на и/или в носитель катализатора путем контактирования соединения кобальта с носителем катализатора любым подходящим способом, но предпочтительно с помощью пропитки. Предпочтительно пропитку осуществляют путем образования смеси соединения кобальта, жидкого носителя для соединения кобальта и носителя катализатора.

Жидкий носитель может содержать растворитель для соединения кобальта, и предпочтительно указанное соединение кобальта растворяют в жидком носителе. Жидкий носитель может представлять собой воду.

Пропитка может быть осуществлена любым подходящим способом пропитки, включая начальную влажную пропитку или пропитку псевдоожиженной фазы. Пропитка псевдоожиженной фазы является предпочтительной.

Предпочтительно соединения кобальта растворяют в жидком носителе для того, чтобы объем раствора был больше, чем 1ху литров, затем раствор смешивают с носителем катализатора, и причем х представляет собой объем пор БЭТ носителя катализатора в л/кг носителя, а у представляет собой массу носителя катализатора, пропитанного в кг. Предпочтительно, чтобы объем раствора превышал 1.5ху литров ("л") и предпочтительно он составляет около 2ху литров.

Пропитку можно проводить при давлении ниже атмосферного, предпочтительно ниже 85 кПа(а), предпочтительно при 20 кПа(а) и ниже. Предпочтительно пропитку также проводят при температуре выше 25°C. Температура пропитки может быть выше 40°C, предпочтительно выше 60°C, но предпочтительно не выше 95°C.

Пропитка может сопровождаться, по меньшей мере, частичной сушкой пропитанного носителя предпочтительно при температуре выше 25°C. Температура сушки может быть выше 40°C, предпочтительно выше 60°C, но предпочтительно не выше 95°C. Предпочтительно сушку проводят при давлении ниже атмосферного, предпочтительно ниже 85 кПа(а), предпочтительно при 20 кПа(а) или ниже.

В одном варианте осуществления изобретения пропитка и, по меньшей мере, частичная сушка носителя катализатора могут быть с использованием процедуры, которая включает в себя первую стадию,

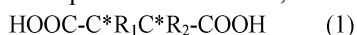
на которой носитель катализатора пропитывают (предпочтительно пропитывают псевдооживленным слоем) с соединением кобальта при температуре выше 25°C и при давлении ниже атмосферного, и полученный продукт сушат; и по меньшей мере одну последующую стадию, на которой полученный, по меньшей мере, частично высушенный пропитанный носитель катализатора на первой стадии подвергают обработке при температуре выше 25°C и давлении ниже атмосферного так, чтобы температура на последующей стадии превышала температуру на первой стадии и/или давление ниже атмосферного на последующей стадии было ниже, чем на первой стадии. Эта двухэтапная процедура пропитки может быть такой, как описано в WO 00/20116, которая включена в настоящее описание в качестве ссылки.

Легирующее вещество, способное повышать восстановительную способность кобальта соединения кобальта, можно также вводить на и/или в носитель катализатора. Легирующее вещество может быть введено во время или после введения соединения кобальта на и/или в носитель катализатора. Легирующее вещество может быть введено в качестве соединения легирующего вещества, которое представляет собой соединение металла, выбранного из группы, состоящей из палладия (Pd), платины (Pt), рутения (Ru), рения (Re) или смеси двух или более из них. Предпочтительно, чтобы соединение легирующего вещества представляло собой неорганическую соль, и оно предпочтительно растворимо в воде. Массовое соотношение металла легирующего вещества к металлическому кобальту может быть таким, как изложено выше.

Соединение кобальта, введенное на и/или в носитель катализатора, может представлять собой любое подходящее соединение кобальта. Предпочтительно оно представляет собой неорганическое соединение, более предпочтительно неорганическую соль кобальта. Соединение кобальта может представлять собой кобальт нитрат, и, в частности, оно может представлять собой $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В альтернативном варианте осуществления изобретения соединение кобальта может быть введено на и/или в носитель катализатора путем контактирования нерастворимого соединения кобальта (такого как гидроксид кобальта) с носителем катализатора, предпочтительно путем образования псевдооживленного слоя частиц нерастворимого соединения кобальта с частицами носителя катализатора в жидком носителе и удаления жидкого носителя из псевдооживленного слоя для получения сухого продукта, который затем прокаливают. Способ может также включать стадию добавления соединения кобальта в форме растворимого соединения кобальта (такого как кобальт нитрат). Предпочтительно растворимое соединение кобальта включается в псевдооживленный слой частиц нерастворимого соединения кобальта с частицами носителя катализатора в жидком носителе.

Способ может также включать стадию введения кислоты, предпочтительно карбоновой кислоты, предпочтительно многофункциональной карбоновой кислоты, имеющую общую формулу (1)



или ее предшественника, где

C^* в каждом из C^*R_1 и C^*R_2 представляет собой а sp^2 углерод, и R_1 и R_2 являются одинаковыми или различными, и каждый из них выбран из группы, состоящей из водорода, и органической группы, в и/или на носителе катализатора до или одновременно с соединением кобальта.

Предпочтительно отношение количества карбоновой кислоты, используемой относительно площади поверхности носителя катализатора, составляет по меньшей мере 0.3 мкмоль карбоновой кислоты/ м^2 площади поверхности носителя.

В принципе, может быть использована любая многофункциональная карбоновая кислота, отвечающая формуле (1), или ее предшественник, такой как ангидрид. Не ограничивающими примерами подходящих карбоновых кислот являются малеиновая кислота, мезаконовая кислота, цитраконовая кислота и фумаровая кислота. Примером подходящего кислотного предшественника является малеиновый ангидрид. Могут быть также использованы смеси кислот формулы (1) или их предшественники, а также смеси кислот формулы (1) или их предшественники с кислотами или их предшественниками, которые не отвечают формуле (1).

Носитель катализатора с нанесенным на и/или в него кобальтовым соединением может быть прокален. Предпочтительно прокаливание проводят после стадии сушки. Прокаливание может быть осуществлено для разложения соединения кобальта и/или для того, чтобы вызвать его реакцию с кислородом. При прокаливании может образовываться оксид или оксиды кобальта. Например, соединение кобальта (например, нитрат кобальта или гидроксид кобальта) может быть превращено в соединение, выбранное из CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, Co_3O_4 , Co_2O_3 или смеси двух или более из них.

Прокаливание можно проводить любым подходящим способом, например, во вращающейся печи, но предпочтительно оно проводится в реакторе с псевдооживленным слоем или обжиговой печи.

Прокаливание можно проводить в инертной атмосфере, но предпочтительно его проводят в окислительной атмосфере, предпочтительно в присутствии кислорода, более предпочтительно в воздухе.

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

Прокаливание можно проводить с использованием скорости нагрева и объемной скорости воздуха,

которые соответствуют следующим критериям:

(i) когда скорость нагрева составляет $\leq 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, объемная скорость воздуха составляет по меньшей мере $0.76 \text{ нм}^3/(\text{кг } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{ч}$; и

(ii) когда скорость нагрева выше $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, объемная скорость воздуха удовлетворяет соотношению

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

Пропитка, по меньшей мере, частичная сушка и прокаливание могут быть повторены для достижения более высоких нагрузок соединения кобальта на и/или в носителе катализатора. В одном варианте осуществления изобретения первая процедура пропитки, сушки и прокаливания может сопровождаться процедурой частичного восстановления прокаленного материала; и частично восстановленный материал может быть подвергнут дальнейшей процедуре пропитки, сушки и прокаливания. Процедура частичного восстановления может быть выполнена при конечной температуре между 100 и 300°C .

В одном варианте осуществления изобретения соединение кобальта может быть введено на и/или в носитель катализатора способом, который включает на первой стадии подготовки пропитывание носителя катализатора органическим соединением кобальта в жидком носителе, по меньшей мере, частичное высушивание пропитанного носителя и прокаливание, по меньшей мере, частично высушенного пропитанного носителя для получения прокаленного интермедиата; и на второй стадии подготовки пропитывание прокаленного интермедиата с первой стадии подготовки с использованием неорганического соединения кобальта в жидком носителе, по меньшей мере, частичное высушивание пропитанного носителя и прокаливание, по меньшей мере, частично высушенного пропитанного носителя для получения предшественника катализатора.

Активация.

Согласно третьему аспекту настоящего изобретения предлагается способ получения кобальтсодержащей каталитической композиции, как указано выше, включающий получение предшественника катализатора, содержащего кобальт, как указано выше, и последующее восстановление водородом или водородосодержащим газом указанного кобальтсодержащего предшественника.

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

Восстановительный газ можно вводить в контакт с предшественником катализатора любым подходящим способом. Предпочтительно предшественник катализатора предоставляется в виде слоя частиц, при этом восстановительный газ проходит через слой частиц. Слой частиц может быть неподвижным слоем, но предпочтительно он представляет собой псевдоожиженный слой, и предпочтительно восстановительный газ действует в качестве псевдоожижающей среды для слоя частиц предшественника катализатора.

Восстановление можно проводить при давлении от 60 до 150 кПа , предпочтительно от 80 до 130 кПа . Альтернативно, давление может быть 150 до 2000 кПа . Предпочтительно, однако, давление составляет приблизительно атмосферное давление.

Восстановление предпочтительно проводят при температуре выше 25°C , при которой предшественник катализатора будет восстановлен до активной формы. Предпочтительно восстановление проводят при температуре выше 150°C , предпочтительно ниже 600°C . Предпочтительно восстановление проводят при температуре ниже 500°C , более предпочтительно ниже 450°C .

Во время восстановления температуру можно варьировать, и предпочтительно ее повышают до максимальной температуры, как указано выше.

Поток восстановительного газа через слой катализатора предпочтительно регулируют для обеспечения того, чтобы загрязняющие вещества, образующиеся при восстановлении, сохранялись на достаточно низком уровне. Восстановительный газ может быть рециркулирован, и предпочтительно рекапитулированный восстановительный газ обрабатывается для удаления одного или нескольких загрязняющих веществ, образующихся при восстановлении. Загрязняющие вещества могут содержать одну воду или дополнительно воду и аммиак.

Восстановление можно проводить в две или более стадий, в течение которых изменяют одну или обе скорости нагрева и объемной скорости восстановительного газа.

В одном варианте осуществления изобретения активный катализатор может быть покрыт предпочтительно введением смеси активных частиц катализатора, и среда для покрытия в виде расплавленного органического вещества, которая находится при температуре T_1 и которая затвердевает или застывает при более низкой температуре T_2 так, что $T_2 < T_1$, по меньшей мере в одной форме; и, по меньшей мере, частично погружение формы в охлаждающую жидкость, так, чтобы охладить органическое вещество до температуры T_3 , где $T_3 < T_2$.

При восстановлении частичное давление воды предпочтительно поддерживают как можно более

низким, более предпочтительно ниже 0.1 атм. Объемная скорость воздуха может составлять от 2 до 4 л/ч на грамм катализатора.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения кобальтсодержащего катализатора может включать

на стадии образования карбида обработку активированного катализатора, содержащего носитель катализатора, поддерживающий кобальт (Co^0), с CO, содержащим газ (предпочтительно при температуре T_1 , где T_1 находится в диапазоне от 200 до 280°C) для превращения кобальта в карбид кобальта, таким образом получая предшественник катализатора, содержащий карбид кобальта; и

на последующей стадии активации подвергается воздействию предшественник катализатора, содержащий карбид кобальта, подвергают обработке водородсодержащим газом (предпочтительно при температуре T_2 , где T_2 является не менее 300°C), чтобы превратить карбид кобальта в металлический кобальт, тем самым активируя предшественник катализатора, содержащий карбид кобальта, и получая катализатор синтеза углеводородов, содержащий кобальт.

Катализатор предпочтительно представляет собой катализатор, описанный выше.

Синтез углеводородов.

Согласно четвертому аспекту настоящего изобретения предлагается способ синтеза углеводородов или (ii) углеводородов и оксигенатов углеводородов, который включает контактирование водорода с моноксидом углерода при температуре выше 100°C с и давлением не менее 1000 кПа с кобальтсодержащей каталитической композицией, как указано выше.

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

Частичное давление воды в псевдооживленном слое может достигать по меньшей мере 500 кПа, предпочтительно по меньшей мере 800 кПа. Общее молярное соотношение подаваемого H_2/CO может составлять от 1.4 до 2, предпочтительно около 1.5, альтернативно около 1.8. В альтернативном варианте частичное давление воды в псевдооживленном слое может быть ниже 500 кПа. Общее молярное соотношение подаваемого H_2/CO может составлять от 1.4 до 2, предпочтительно около 1.5.

Способ синтеза углеводородов может также включать стадию гидрообработки для превращения углеводородов и необязательно их оксигенатов в жидкие топлива и/или другие химические вещества.

В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения предлагаются продукты, полученные способом синтеза углеводородов, как описано выше.

Катализатор, как описано выше, может быть использован для улучшения стабильности активности или активности способа синтеза углеводородов. Улучшение может происходить через катализатор, который не включает титан и марганец. Титан и марганец, присутствующий в катализаторе, могут снижать дезактивацию катализатора во время синтеза углеводородов. Улучшенная стабильность активности, активность и сниженная дезактивация могут быть измерены через три дня, предпочтительно после 10 дней синтеза углеводородов. Титан и марганец, присутствующие в катализаторе, могут служить для снижения селективности метана и/или могут снижать растворение носителя оксида алюминия в процессе синтеза углеводородов.

Краткое описание чертежей

Далее изобретение будет описано более подробно только в качестве примера со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых

фиг. 1 представляет собой график, показывающий скорость ФТ по примерам 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 относительно примера 9;

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

фиг. 3 представляет собой график, показывающий кумулятивное растворение Al в зависимости от времени для носителей из Mn-модифицированного, Ti-модифицированного, MnTi-модифицированного, немодифицированного оксида алюминия, Si-Al₂O₃ и MnSi-Al₂O₃.

Вышеизложенные и другие задачи, признаки и преимущества настоящего изобретения станут более очевидными из следующего описание некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения посредством следующих не ограничивающих примеров.

Примеры

Далее изобретение будет описано со ссылкой на следующие неограничивающие экспериментальные примеры.

Пример 1 (сравнительный) - 30 г Co/0.04 г Pt/100 г немодифицированного Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.04 г Pt/100 г носителя получают с использованием носителя, немодифицированного Al₂O₃ (Puralox с площадью поверхности 150 м²/г, в дальнейшем обозначаемый как Puralox).

На первой стадии пропитки Co(NO₃)₂·6H₂O (79.0 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0.026 г) растворяют в дистиллированной воде (100 г). Карбоновую кислоту в количестве около 0.03 моль/100 г носителя растворяют в этом растворе. Затем к этой смеси добавляли Puralox (100 г), и избыток воды удаляли при пониженном

давлении с использованием профиля сушки по табл. 1 для получения свободно текучего порошка.

Таблица 1

Профиль сушки для пропитанного носителя

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

Затем свободно текущий порошок прокаливали в обжиговой печи с псевдоожиженным слоем со скоростью изменения нагрева 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч, используя GHSV 2.5 нм³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч.

Затем на второй стадии пропитки вышеуказанные стадии повторяли с использованием Co(NO₃)₂·6H₂O (56.8 г) и [Pt(NH₄)₄(NO₃)₂] (0.042 г), растворенными в воде (100 г). Предварительно прокаленный материал (100 г) добавлен к этой смеси, и избыток воды удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 1, для получения свободно текучего порошка. Затем свободно текущий порошок снова прокаливали в обжиговой печи с псевдоожиженным слоем со скоростью изменения нагрева 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч, используя GHSV 2.5 нм³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч.

Пример 2 (сравнительный) - 30 г Co/0.04 г Pt/3.1 г Mn/100 г немодифицированного Al₂O₃ (Mn в качестве промотора)

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

В этом примере марганец добавляют в качестве промотора катализатора. После второй стадии пропитки Mn(NO₃)₂·4H₂O (10.1 г) растворяли в воде (100 г) и добавляли к прокаленному материалу (100 г). Избыток воды удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 1, для получения свободно текучего порошка. Затем свободно текущий порошок снова прокаливали в обжиговой печи с псевдоожиженным слоем со скоростью изменения нагрева 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч, используя GHSV 2.5 нм³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч.

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

Изопроксид титана(IV) (17.2 г) добавляют к сухому этанолу (78.9 г) и разрешали перемешиваться в течение 10 мин. Al₂O₃ (Puralox) (100 г) добавляют к этому раствору и разрешают перемешиваться в течение следующих 10 мин. После этого этанол удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 2, для получения свободно текучего порошка.

Таблица 2

Профиль сушки для материала Puralox, пропитанного Ti

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

После стадии сушки модифицированный носитель прокаливают в обжиговой печи с псевдоожиженным слоем с GHSV 2.5 нм³/ч/кг носителя с использованием воздуха в качестве газа прокаливания с использованием скорости нагрева от 1°C/мин до 425°C без стадии выдержки при этой температуре. После этой стадии прокаливания в псевдоожиженном слое материал носителя прокаливали дополнительно в муфельной печи до 550°C со скоростью нагрева 5°C/мин и конечным временем выдержки 5 ч. Полученный модифицированный носитель включал 2.6 г Ti/100 г Al₂O₃.

Пример 4 (сравнительный) - носитель Mn-Al₂O₃ (Puralox) (Mn в качестве модификатора).

Марганец(II)ацетат тетрагидрат (13.8 г) растворяют в воде (80-100 г) и перемешивают в течение 10 мин. Al₂O₃ (Puralox) (100 г) добавляют к этому раствору и перемешивают в течение дополнительных 10 мин. После этого воду удалили при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 3, для получения свободно текучего порошка.

Таблица 3

Профиль сушки для материала Puralox, пропитанного Mn

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

После стадии сушки модифицированный носитель прокаливают в обжиговой печи с псевдоожиженным слоем с GHSV 2.5 нм³/ч/кг носителя с использованием воздуха в качестве газа прокаливания с использованием скорости нагрева от 1°C/мин до 425°C без стадии выдержки при этой температуре. После этой стадии прокаливания в псевдоожиженном слое соответствующий материал носителя прокалива-

ли дополнительно в муфельной печи до 550°C со скоростью нагрева 5°C/мин и конечным временем выдержки 5 ч. Полученный модифицированный носитель включал 3.1 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 5 - носитель MnTi-Al₂O₃ (Puralox) (Mn и Ti в качестве модификаторов).

Носитель Ti-Al₂O₃, полученный в примере 3, пропитывают марганец(II)ацетат тетрагидратом, как описано в примере 4. Полученный модифицированный носитель включал 2.6 г Ti/3.1 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 6 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя готовили, как описано в примере 1, однако, использовали Ti-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 3.

Пример 7 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Mn-Al₂O₃ (Mn в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя готовили, как описано в примере 1. Однако в процессе приготовления катализатора не добавляли карбоновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 4.

Пример 8 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г MnTi-Al₂O₃ (Ti и Mn в качестве модификаторов).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя получают, как описано в примере 1. Однако в процессе приготовления катализатора не добавляли карбоновую кислоту. Использовали MnTi-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 5.

Пример 9 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г носителя получают, как описано в примере 2, однако, использовали Ti-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 3.

Пример 10 (сравнительный) - 30 г Co/0.04 г Pt/100 г Si-Al₂O₃ (Si в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.04 г Pt/100 г носителя готовили, как описано в примере 1. Использовали 2.1 г Si/100 г Al₂O₃ носителя. В качестве исходного материала для модификации носителя использовали TEOS (тетраэтоксисилан).

Пример 11 (сравнительный) - 30 г Co/0.04 г Pt/3.1 г Mn/100 г Si-Al₂O₃ (Si в качестве модификатора и Mn в качестве промотора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали, как описано в примере 10. Однако во время второй стадии пропитки Co(NO₃)₂·6H₂O (56.8 г), [Pt(NH₄)₄(NO₃)₂] (0.042 г) и Mn(NO₃)₂·4H₂O (11.6 г) растворяли в воде (100 г) и добавляли к прокаленному материалу, полученному на первой стадии пропитки (100 г).

Пример 12 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя готовят, как описано в примере 1, однако, в процессе приготовления катализатора не добавляли карбоновую кислоту. Ti-Al₂O₃ был использован и получен, как описано в примере 3.

Пример 13 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали, как описано в примере 12. Однако 5 г Ti/100 г Al₂O₃ носителя было использовано и получено, как описано в примере 3.

Пример 14 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/ 100 г Ti-Al₂O₃ (Ti в качестве модификатора).

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта получали, как описано в примере 12. Однако 10 г Ti/100 г Al₂O₃ носителя было использовано и получено, как описано в примере 3.

Пример 15. Восстановление.

Прокаленные предшественники катализатора восстанавливали до синтеза Фишера-Тропша с использованием чистого H₂, протекающего при 2.0 нм³/кг катализатора/час при атмосферном давлении. Использовали следующий профиль нагрева от 1°C/мин до 110°C в течение 3 ч, а затем от 1°C/мин до 425°C в течение 10 ч. Восстановленный катализатор охлаждают до комнатной температуры, суспендируют в расплавленном воске и загружают в CSTR под подушкой инертного газа (аргона или азота).

Пример 16. Синтез Фишера-Тропша.

Активированные и защищенные воском катализаторы, как описано в примере 15, испытывали на их эффективность СФТ в псевдооживленной фазе в лабораторном микропсевдооживленном CSTR при температуре реактора 230°C и давлении в реакторе около 2200кПа, в течение которого чистый H₂ и СО и газовую смесь исходного сырья Ag использовали с ~5% Ag содержанием и общим молярным отношением исходного сырья H₂/СО около 1.8. Этот реактор был электрически нагрет, и были использованы достаточно высокие скорости перемешивания, чтобы устранить любые ограничения переноса масс газ-жидкости. Скорость пространства подаваемого газа изменяют таким образом, что конверсия синтез-газа составляла около 78±1%. Частичное давления воды составляло около 1000 кПа.

Обсуждение.

Пример 9 (Co/3.1 г Mn/100 г Ti-Al₂O₃) показал первоначальную дезактивацию катализатора, однако, после 5 дней работы эффективность катализатора стабилизировалась и оставалась стабильной в течение 50-дневного периода.

На фиг. 1 показана процентная разница в скорости ФТ для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 по отношению к примеру 9 и можно рассчитать как (скорость ФТ по примерам 1, 2, 6-8, 10, 11 или 33 - скорость ФТ по примеру 9)/скорость ФТ по примеру 9. Как можно видеть, пример 2 (Co/3.1 г Mn/100 г немодифицированного Al₂O₃) показывает, что добавление марганца в качестве промотора катализатора не улучшает стабильность активности катализатора по отношению к примеру 1 (непромотированный и немодифицированный образец катализатора) со временем работы. Эта тенденция наблюдалась также при сравнении катализаторов, содержащих Si-модифицированный Al₂O₃ носитель, промотированный марганцем, как в примере 11 (Co/3.1 г Mn/100 г Si-Al₂O₃) с примером 10 (Co/100 г Si-Al₂O₃).

Однако пример 6 (Co/100 г Ti-Al₂O₃) и пример 7 (Co/100 г Mn-Al₂O₃) показали, что титан и марганец в качестве Al₂O₃ носителей модификаторов соответственно приводили к повышению активности и стабильности активности по отношению к примеру 1, образец непромотированного и немодифицированного катализатора.

Возвращаясь к примеру 7, этот пример показывал черный воск, который является показателем разрушения катализатора. Это не было отмечено для катализаторов, содержащих комбинацию модификаций носителя из титана и марганца (пример 8, Co/100 г MnTi-Al₂O₃).

Еще более удивительно, что катализаторы, содержащие комбинацию титана и марганца, либо марганца, добавленные в качестве модификатора носителя (пример 8), либо промотора катализатора (пример 9), показали значительное повышение активности и стабильности активности по сравнению с примерами 1, 2, 6, 7, 10 и 11.

Процентное различие в селективности метана по сравнению с примерами 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 по отношению к примеру 9 показано на фиг. 2 и можно рассчитать как (% CH₄ селективности по примерам 1, 2, 6-8, 10, 11 или 33 - %CH₄ селективности по примеру 9)/%CH₄ селективности по примеру 9. Как можно видеть, примеры 8 и 9, содержащие комбинацию Mn/Ti, показали более низкую и стабильную селективность метана в течение времени по сравнению с остальными образцами испытанных катализаторов. Пример 7, содержащий Mn-модифицированный Al₂O₃, показал начальную низкую селективность метана, что увеличивалась к селективности метана, наблюдаемой в примере 6, содержащему Ti-модифицированный Al₂O₃ носитель.

Табл. 4, приведенная ниже, показывает эффективность ФТ по примерам 12-14 по сравнению к начальным активностям. Эти образцы были приготовлены с использованием Ti-модифицированного Al₂O₃ с различными уровнями модификации Ti. Как можно видеть, увеличение содержания Ti из 2.6 г Ti/100 г Al₂O₃ до 10 г Ti/100 г Al₂O₃ не дает относительное улучшение стабильности активности катализаторов по сравнению с примером 12. Катализаторы, содержащие более высокую нагрузку Ti, приводят к более низкой стабильности активности с течением времени.

Таблица 4
Относительная скорость ФТ¹ по примерам 12-14, испытанных в условиях, таких как описано в примере 16

Время в процессе работы, дни	Пример 12, (2.6 г Ti/100 г Al ₂ O ₃)	Пример 13, (5 г Ti-Al ₂ O ₃)	Пример 14, (10 г Ti-Al ₂ O ₃)
1	1	1	1
19	0.53	0.38	0.37

¹ - относительно начальной скорости ФТ ((CO+CO₂) μmol/CO/gs) и ошибка составляет 5%, например 1±0.05.

Пример 17. Синтез Фишера-Тропша.

Активированные и защищенные виском катализаторы, как описано в примере 15, для примеров 8 и 9 испытывали на их эффективность СФТ в псевдооживленной фазе в лабораторном микропсевдооживленном CSTR при температуре реактора 230°C и давлении в реакторе около 1900 кПа, в течение которого чистый H₂ и СО и газовую смесь исходного сырья Ag использовали с 10% Ag содержанием и общим молярным отношением исходного сырья H₂/СО ~1.5.

Этот реактор был электрически нагрет, и были использованы достаточно высокие скорости перемешивания, чтобы устранить любые ограничения переноса масс газ-жидкости. Объемную скорость подаваемого газа изменяют таким образом, что конверсия синтез-газа составляла около 72±1 %. Частичное давления воды составляло около 600 кПа.

Примеры 8 и 9 испытывают в условиях, описанных в примере 17. Как можно видеть из табл. 5, пример 8, содержащий модификатор носителя MnTi, и пример 9 (содержащий Mn в качестве промотора и Ti в качестве модификатора носителя) показали сравнимые относительные активности ФТ и селективность метана с течением времени, показывая благоприятный эффект комбинации MnTi и добавления Mn в качестве промотора катализатора или модификатора носителя в условиях ФТ.

Таблица 5
Эффективность ФТ¹ по примерам 8 и 9 со временем в условиях,
как описано в примере 17

Время в процессе работы, дни	Относительная скорость ФТ ¹	Относительная селективность ² CH ₄
Пример 8, Co/MnTi-Al ₂ O ₃		
1	1	1
9	0.8	0.88
30	0.71	0.86
Пример 9, CoMn/Ti-Al ₂ O ₃		
1	1	1
8	0.78	0.89
30	0.67	0.84

¹ - относительно к начальной скорости ((CO+CO₂) μmol/CO/gs)) и ошибка составляет 5%, например 1±0.05;

² - отклонение в % селективности относительно дня 1; C% исключая CO₂ образования, и ошибка составляет 0.3 процентных точек, например 5.8±0.3.

Пример 18 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Mn-Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя получают, как описано в примере 1. Однако в процессе приготовления катализатора не добавляли карбоновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 4. Однако полученный модифицированный носитель состоял из 2.1 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 19 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Mn-Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя получают, как описано в примере 1. Однако в процессе приготовления катализатора не добавляли карбоновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 4. Однако полученный модифицированный носитель состоял из 7.5 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 20 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г Mn-Al₂O₃.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/100 г носителя получают, как описано в примере 1. Однако в процессе приготовления катализатора не добавляли малеиновую кислоту. Использовали Mn-Al₂O₃ носитель, как описано в примере 4. Однако полученный модифицированный носитель состоял из 10 г Mn/100 г Al₂O₃.

Пример 21. Синтез Фишера-Тропша.

Активированные и защищенные воском катализаторы, как описано в примере 15, для примеров 18 и 20 испытывали на их эффективность СФТ в псевдоожиженной фазе в лабораторном микропсевдоожиженном CSTR. Давление повышают до 1800 кПа и температуру до 230°C, после чего представлен синтез.

Синтез-газ состоит из водорода, монооксида углерода и он содержит 10% аргона в качестве внутреннего стандарта с общим молярным отношением исходного сырья H₂/CO ~1.6. Этот реактор был электрически нагрет, и были использованы достаточно высокие скорости перемешивания для того, чтобы устранить любые ограничения переноса масс газ-жидкости. % H₂+CO превращения поддерживали на уровне 60%±2 путем управления потоком сырья с помощью регуляторов потока масс Брукса. Частичное давление воды составляло около 500 кПа.

Табл. 6 показывает относительную эффективность ФТ по примерам 18-20. Эти образцы были приготовлены с использованием Mn-модифицированного Al₂O₃ с различными уровнями модификации Mn. Никакого полезного эффекта не наблюдается при повышенном содержании Mn от 2.1 г Mn/100 г Al₂O₃ до 10 г Mn/100 г Al₂O₃. Увеличение уровней Mn привело к значительному отклонению (уменьшению) в скорости ФТ с течением времени.

Таблица 6
Относительная скорость ФТ¹ по примерам 18-20, испытанных
в условиях, таких как описано в примере 21

Время в процессе работы, дни	Пример 18, (2.1 г Mn/100 г Al ₂ O ₃)	Пример 19, (7.5 г Mn/100 г Al ₂ O ₃)	Пример 20, (10 г Mn/100 г Al ₂ O ₃)
1	1	1	1
5	0.94	0.72	0.45

¹ - относительно начальной скорости ФТ ((CO+CO₂) μmol/CO/gs)) и ошибка составляет 5%, например 1±0.05.

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

Носитель Si-Al₂O₃, как описано в примере 10, пропитывают марганец(II)ацетат тетрагидратом, как описано в примере 4. Полученный модифицированный носитель состоит из 3 г Mn/100 г Si-Al₂O₃.

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

Носитель Si-Al₂O₃, как описано в примере 10, пропитывают марганец(II)ацетат тетрагидратом, как описано в примере 4. Полученный модифицированный носитель состоит из 5 г Mn/100 г Si-Al₂O₃.

Пример 24. Измерения проводимости.

Оксид алюминия растворяется в водной среде при низком pH. Растворение оксида алюминия приводит к образованию ионов алюминия. Поскольку все больше и больше оксида алюминия растворяется, концентрация алюминия увеличивается с течением времени. За увеличением алюминия с течением времени следили путем мониторинга проводимости при постоянном pH 2. pH поддерживали постоянным путем автоматического добавления 10%-ного раствора азотной кислоты. Результаты представлены на фиг. 3 для модифицированного и немодифицированного Al_2O_3 .

Ti (пример 3), Mn (пример 4) и Si модифицированные носители Al_2O_3 демонстрируют очень похожее поведение Al-растворения в течение времени. MnSi модификация Al_2O_3 (пример 22) приводила к уменьшению Al-растворения. Однако дальнейшее увеличение загрузки Mn (пример 23) отрицало подавление Al-растворения и приводило к поведению Al-растворения подобно к Si-модифицированному носителю Al_2O_3 . Неожиданно, можно увидеть, что над MnTi-модифицированным носителем (пример 5) Al-растворение было значительно подавлено относительно MnSi модифицированного Al_2O_3 (пример 22).

Пример 25 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2.6 г Ti/100 г Al_2O_3) (Co-гидролиз, Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора), C4639.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2.6 г Ti/100 г Al_2O_3) получают, как описано в примере 9, однако, носитель Ti- Al_2O_3 , используемый в примере 9, был заменен на титансодержащий носитель, который был получен путем совместного гидролиза 2-этилгексоксид титана (IV) и Al-гексанолята, как описано в примере 37 WO 2014020507.

Пример 26 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2.6 г Ti/100 г Al_2O_3 (прокаленный PURAL 200™ в качестве носителя, Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора), C4685.

Предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта был приготовлен с композицией 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2.6 г Ti/100 г Al_2O_3), как описано в примере 9, однако, Puralox, используемый в примере 9, заменяют прокаленным PURAL 200™, который имеет диаметр пор, подобный диаметру пор носителя по примеру 25, и имеет площадь поверхности около 90 м²/г.

Пример 27. Восстановление и синтез Фишера-Тропша (СФТ).

Прокаленные предшественники катализатора по примерам 25 и 26 были восстановлены и суспендированы в расплавленном воске, как описано в примере 15. Эффективность СФТ активированных и защищенных воском катализаторов по примерам 25 и 26 были оценены в реакторе с неподвижным слоем при 230°C и давлении реактора около 1600 кПа с использованием газовой смеси исходного сырья с молярным отношением H_2/CO на входе около 1.6. Объемная скорость подаваемого газа была изменена таким образом, что конверсия синтез-газа составляла ~62-65%.

Обсуждение.

Табл. 7 показывает, что аналогичные результаты эффективности катализатора СФТ были получены при сравнении образца катализатора Co/Pt/Mn/Ti- Al_2O_3 , полученного при совместном гидролизе Ti-модифицированного носителя (пример 25) с примером 26 (псевдооживленная пропитка Ti), демонстрирующие, что совместный гидролиз Ti-модифицированного носителя является альтернативой псевдооживленной пропитке титана на оксиде алюминия.

Таблица 7
Эффективность ФТ по примерам 25 и 26 в условиях, описанных в примере 27

Время в процессе работы, дни	Селективность ¹ CH_4		% разницы в абсолютной селективности CH_4 между Примером 25 и Примером 26 ³
	Пример 25, C4639 ² Co/Pt/Mn/Ti- Al_2O_3 с совместным гидролизом	Пример 26, C4685 ² Co/Pt/Mn/Ti- Al_2O_3 с псевдооживленной пропиткой	
1	1.00	1.00	0.06
2	1.00	1.02	0.03
3	1.01	1.01	0.07
7	1.05		
Относительная скорость ФТ ⁴			% разницы в абсолютной скорости ФТ между Примером 25 и Примером 26 ⁵
1	1.00	1.00	0.14
2	0.97	0.97	0.15
3	0.93	0.94	0.13
7	0.88		

¹ - C%, исключая образование CO_2 ;

² - отклонение в % CH_4 селективности относительно дня 1;

³ - различие % CH_4 селективности (сел) между C4639 и C4685=(% CH_4 сел по C4639 - % CH_4 сел по C4685) / % CH_4 сел по C4685;

⁴ - по отношению к начальной скорости ФТ((CO+ CO_2) μ mol/CO/g.s));

⁵ - % различия в скорости ФТ между C4639 и C4685=(скорость ФТ по C4639 - скорость ФТ по C4685)/скорость ФТ по C4685.

Пример 28 (сравнительный) - 30 г Co/0.075 г Pt/5 г Ni/100 г (2.6 г Ti/100 г Al₂O₃) (Ti в качестве модификатора и Ni в качестве промотора), C4140.

Co(NO₃)₂·6H₂O (11.9 г), (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (0.0075 г) и Ni(NO₃)₂·6H₂O (1.9 г) растворяли в воде (13 мл для Co, 2 мл для Pt, 2 мл для Ni). pH раствора доводили до 2.3. Добавляли 15 г Ti-модифицированного носителя Puralox, как описано в примере 3, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 8, для получения свободно текучего порошка.

Таблица 8

Профиль сушки		
Давление 25-13	Температура (°C)	Время (мин)
Атмосферное	60	10
280	60	30
280	75	90
280	85	60
50	85	60
50	90	120

20 г свободно текучего образца прокаливали в вертикальной печи с потоком воздуха 1000 мл/мин и скоростью нагрева 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч. Вышеуказанные стадии повторяли на второй стадии пропитки путем растворения Co(NO₃)₂·6H₂O (6.8 г), (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (0.01 г) и Ni(NO₃)₂·6H₂O (1.2 г) в воде (9 мл для Co, 2 мл для Pt, 3 мл для Ni). Предварительно прокаленный (первый этап пропитки) материал (12 г) добавляют к смеси, и избыток воды удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 8. 15 г свободно текучего образца прокаливают в вертикальной печи с использованием потока воздуха 750 мл/мин и скорости нагревания 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч.

Пример 29 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2.6 г Ti/100 г Al₂O₃) (Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора - аналогично к примеру 9, но с меньшими количествами и другим профилем сушки), C4144.

Co(NO₃)₂·6H₂O (13.3 г) и (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (0.0075 г) растворяли в воде (13 мл для Co, 3 мл для Pt). pH раствора доводили до 2.3. Добавляли 15 г Ti-модифицированного носителя Puralox, как описано в примере 3, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 9, для получения свободно текучего порошка.

Таблица 9

Профиль сушки		
Давление (кПа)	Температура (°C)	Время (мин)
Атмосферное	60	10
28	60	30
25	75	30
25	85	30
25-13	85	120 градиент
25-5	85	15 градиент
5	85	180

20 г свободно текучего образца прокаливали в вертикальной печи с потоком воздуха 1000 мл/мин и скоростью нагрева 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч. На второй стадии пропитки вышеуказанные стадии повторяли с использованием Co(NO₃)₂·6H₂O (5.75 г) и (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (0.01 г), а также Mn(NO₃)₂·4H₂O (1.4 г) путем растворения их в воде (10 мл для Co, 2 мл для Pt, 3 мл для Mn). 12 г прокаленного материала первой стадии пропитки добавляют к смеси, и избыток воды удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки табл. 9, для получения свободно текучего порошка. 15 г свободно текучего образца прокаливали в вертикальной печи с потоком воздуха 750 мл/мин и скоростью нагрева от 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч.

Пример 30. Восстановление и синтез Фишера-Тропша (СФТ).

Прокаленные предшественники катализатора по примерам 28 и 29 были восстановлены и суспендированы в расплавленном воске, как описано в примере 15. Эффективность СФТ активированных и защищенных воском катализаторов по примерам 28 и 29 были оценены в реакторе с неподвижным слоем при 230°C, как описано в примере 27.

Обсуждение.

Известно, что никель может быть использован в качестве промотора стабильности активности [Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 4140-4148 и US 8,143,186]. Однако добавление Ni в качестве промотора к Co/Pt/Ti-Al₂O₃ катализатору СФТ не демонстрировало такой же эффективности Co катализатора СФТ, как и при использовании Mn в качестве промотора. Mn в качестве промотора привел к более низкой селективности метана с более высокой активностью по сравнению с Ni в качестве промотора. Табл. 10 иллюстрирует степень дезактивации катализаторов, как описано в примерах 28 и 29, относительно их начальной активности, а также отклонения в селективности метана, полученные по катализаторам, приготовленными в примерах 28 и 29, и активированных и испытанных, как описано в примере 30, по отношению к их первоначальной селективности метана.

Таблица 10

Эффективность СФТ по примеру 28 (Co/Pt/Ni//Ti-Al₂O₃) и примеру 29 (Co/Pt/Mn/Ti-Al₂O₃) со временем работы в условиях, как описано в примере 30

Селективность ¹ CH ₄			% разницы в абсолютной селективности CH ₄ между Примером 28 и Примером 29 ³
Время в процессе работы, дни	Пример 28, C4140 ² Co/Pt/Ni/Ti-Al ₂ O ₃	Пример 29, C4144 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃	
1	1.00	1.00	0.78
3	0.94	1.03	0.64
5	0.93	1.04	0.59
10		1.04	
Относительная скорость ФТ ⁴			% разницы в абсолютной скорости ФТ между Примером 28 и Примером 29 ⁵
1	1.00	1.00	
3	1.10	0.93	-0.14
5	1.17	0.92	-0.08
10		0.88	

¹ - С %, исключаяющий образования CO₂;

² - отклонение в % CH₄ селективности относительно дня 1;

³ - разность % CH₄ селективности (сел) между C4140 и C4144=(%CH₄ сел по C4140 - %CH₄ сел по C4144) / %CH₄ сел по C4144;

⁴ - по отношению к начальной скорости ФТ((CO+CO₂) μmol/CO/gс);

⁵ - % различия в скорости ФТ между C4140 и C4144=(скорость ФТ по C4140 - скорость ФТ по C4144)/скорость ФТ по C4144.

Пример 31 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/3.1 г Mn/100 г (2.6 г Ti/100 г Al₂O₃) с Ti в качестве модификатора и Mn в качестве промотора с использованием способа гидротермического осаждения (СТО), C4585.

Co(NO₃)₂·6H₂O (37.2 г), (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (0.07 г), Mn(NO₃)₂·4H₂O (7.06 г) и карбоновую кислоту (1.25 г) растворяют в 75 мл воды. Гидроксид кобальта (3 г) добавляют к нитратному раствору, где после добавляют 50 г Ti-модифицированного носителя Puralox, как описано в примере 3. Дополнительно 3 г Co(OH)₂ добавляют к псевдооживленному слою и перемешивают при 95°C в роторном испарителе при 65 об/мин. Добавляют еще 3 г Co(OH)₂ до тех пор, пока не будет достигнута желательная загрузка 11.8 г. Смесь перемешивали до полного поглощения Co(OH)₂ (в течение приблизительно 3 ч). Избыток воды удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки табл. 11, для получения свободно текучего порошка, и прокаливают при 250°C со скоростью нагрева 1°C/мин в воздухе (2500 мл/мин) в течение 6 ч.

Таблица 11

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

Прокаленный предшествующий катализатора был восстановлен и суспендирован в расплавленном воске, как описано в примере 15. Катализатор испытывали на его эффективность СФТ в псевдооживленной фазе в лабораторном микропсевдооживленном CSTR, как описано в примере 17.

Как можно видеть из табл. 12, пример 31, полученный с использованием СГО, показал более низкую селективность метана и более высокую активность при сравнении абсолютной CH₄ селективности и скоростей реакции с примером 9 (способ пропитки псевдооживленного слоя нитратом кобальта). Отклонения в селективности метана по примеру 31 немного больше, чем в примере 9, но дезактивация относительно дня 1 с течением времени примера 31 и примера 9 сравнима.

Таблица 12

Эффективность СФТ по примеру 31 (Co/Pt/Mn/Ti-Al₂O₃ - полученный с использованием СГО) со временем в условиях, как описано в примере 17)

Время в процессе работы, дни	Селективность ¹ CH ₄		% разницы в абсолютной селективности CH ₄ между Примером 31 и Примером 9 ³
	Пример 31, C4585 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃ (HDM)	Пример 9, C2155 ² Co/Pt/Mn/Ti-Al ₂ O ₃	
1	1.00	1.00	-0.15
17	0.85	0.89	-0.19
31	0.76	0.86	-0.26
Относительная скорость ФТ ⁴			% разницы в абсолютной скорости ФТ между Примером 31 и Примером 9 ⁵
1	1.00	1.00	
17	0.66	0.70	0.15
31	0.66	0.70	0.15

¹ - С %, исключая образование CO₂;

² - отклонение в % CH₄ селективности относительно дня 1;

³ - различие % CH₄ селективности (сел) между C4585 и C2155 = (% CH₄ сел по C4585 - % CH₄ сел по C2155) / % CH₄ сел по C2155;

⁴ - по отношению к начальной скорости ФТ ((CO+CO₂) μmol/(CO/g·s));

⁵ - % различия в скорости ФТ между C4585 и C2155 = (скорость ФТ по C4585 - скорость ФТ по C2155) / скорость ФТ по C2155.

Пример 32. MnTi-SiO₂ (Mn и Ti в качестве модификаторов носителя на носителе из оксида кремния).

Изопропоксид титана(IV) (17.2 г) добавляют к сухому этанолу (78.9 г) и оставляют перемешиваться в течение 10 мин. Аморфный предварительно формованный силикатный гель (100 г), CARICT Q-15, полученный из Fuji Silysia, добавляют к этому раствору и оставляют перемешиваться еще в течение 10 мин. Этанол удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 2, для получения свободно текучего порошка.

Марганец(II)ацетат тетрагидрат (13.8 г Mn(Ac)₂·4H₂O для 3.1 г загрузки Mn) растворяют в воде (80-100 г) и перемешивают в течение 10 мин. Свободно текучий порошок, полученный из Ti(OPr)₄ модифицированного оксида кремния (100 г), добавляют к этому раствору и перемешивают еще в течение 10 мин. Воду удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 3, получая свободно текучий порошок. После стадии сушки модифицированный носитель прокалывают в псевдооживленном слое с GHSV 2.5 нм³/кг носителя/ч с использованием воздуха в качестве газа прокаливания при скорости нагрева от 1°C/мин до 425°C. Материал носителя дополнительно прокалывают в муфельной печи до 500-550°C со скоростью нагрева 5°C/мин и окончательным временем выдержки 5 ч. Полученный модифицированный носитель включал 3.1 г Mn/2.6 г Ti/100 г SiO₂.

Пример 33 (изобретательский) - 30 г Co/0.075 г Pt/100 г (3.1 г Mn/2.6 г Ti/100 г SiO₂) (Mn и Ti в качестве модификаторов носителя), C4859.

На первой стадии пропитки Co(NO₃)₂·6H₂O (39.5 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0.025 г) растворяют в воде (50 г). pH раствора доводят до 2.3 с использованием разбавленной азотной кислоты. MnTi-SiO₂ (50 г) носителя, как описано в примере 32, добавляли к смеси, и избыток воды удаляли при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 1, для получения свободно текучего порошка. Свободно текучий порошок прокаливали в обжиговой печи с псевдооживленным слоем со скоростью нагрева от 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч с использованием GHSV 2500 нм³/кг (Co(NO₃)₂·6H₂O)/ч.

На второй стадии пропитки Co(NO₃)₂·6H₂O (28.4 г) и (NH₄)₃Pt(NO₃)₂ (0.04 г) растворяли в воде (50 г). pH раствора доводят до 2.3 с использованием разбавленной азотной кислоты. Прокаленный материал первой стадии пропитки (50 г) затем добавляют к этой смеси, и избыток воды удаляют при пониженном давлении, используя профиль сушки по табл. 1, для получения свободно текучего порошка. Свободно текучий порошок прокаливали в обжиговой печи с псевдооживленным слоем со скоростью изменения нагрева 1°C/мин до 250°C с временем выдержки 6 ч, используя GHSV 2500 нм³/кг(Co(NO₃)₂·6H₂O)/ч.

Прокаленный материал катализатора восстанавливали и суспендировали в расплавленном воске, как описано в примере 15. Катализатор испытывали на эффективность СФТ в псевдооживленной фазе в лабораторном микропсевдооживленном CSTR, как описано в примере 17.

Обсуждение.

Как упоминалось выше, на фиг. 1 показана процентная разница в скорости ФТ для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 по отношению к примеру 9. Комбинация Mn/Ti на носителе из оксида кремния (пример 33) также демонстрировала значительное повышение активности и стабильности активности по сравнению со сравнительными примерами.

Как упоминалось выше, на фиг. 2 показано относительная (различие в процентах) селективность метана для примеров 1, 2, 6-8, 10, 11 и 33 по отношению к примеру 9. Пример 33, содержащий комбинацию Mn/Ti на носителе из оксида кремния, показал самую низкую селективность метана по времени по сравнению с остальными испытанными образцами катализаторов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Кобальтсодержащая каталитическая композиция для синтеза углеводородов, выполненная в форме активного катализатора, содержащего кобальт (Co^0) или кобальт (Co^0) и соединение кобальта, причем соединение кобальта представляет собой соль кобальта или оксид кобальта, нанесенные на и/или в носитель катализатора, состоящий из оксида алюминия в форме одного или нескольких оксидов алюминия, выбранных из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия, тета-оксида алюминия и смеси двух или более из них; оксида кремния (SiO_2); оксида магния (MgO); оксида цинка (ZnO) и смеси двух или более из них; где каталитическая композиция также включает оксид титана на и/или в носителе катализатора и оксид марганца на и/или в носителе катализатора.

2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что дополнительно включает легирующее вещество, способное повышать восстановительную способность соединения кобальта, при этом легирующее вещество находится в виде легирующего соединения металла, выбранного из группы, включающей палладий (Pd), платину (Pt), рутений (Ru), рений (Re) или смесь двух или более из них.

3. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что носитель катализатора представляет собой носитель катализатора на основе оксида алюминия или носитель катализатора на основе оксида кремния (SiO_2).

4. Предшественник катализатора для кобальтсодержащей каталитической композиции для синтеза углеводородов по п.1, содержащий соединение кобальта, причем соединение кобальта представляет собой соль кобальта или оксид кобальта, соединение кобальта, нанесенное на и/или в носитель катализатора, состоящий из оксида алюминия в форме одного или нескольких оксидов алюминия, выбранных из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия, тета-оксида алюминия и смеси двух или более из них; оксида кремния (SiO_2); оксида магния (MgO); оксида цинка (ZnO) и смеси двух или более из них; где предшественник катализатора включает оксид титана на и/или в носителе катализатора и оксид марганца на и/или в носителе катализатора.

5. Способ получения предшественника катализатора по п.4, который включает стадии, на которых соединения кобальта, соединения титана, соединения марганца вводят (i) на носитель катализатора, или (ii) в носитель катализатора, или (iii) как на носитель катализатора, так и в носитель катализатора, при этом соединения марганца и титана вводят одновременно или отдельно до, или во время, или после, или в комбинации двух или более из них для введения соединения кобальта; при этом соединение кобальта представляет собой соль кобальта или оксид кобальта; носитель катализатора выбирают из группы, состоящей из оксида алюминия в форме одного или нескольких оксидов алюминия, выбранных из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия, тета-оксида алюминия и смеси двух или более из них; оксида кремния (SiO_2); оксида магния (MgO); оксида цинка (ZnO) и смеси двух и более из них; соединение марганца представляет собой неорганическое соединение марганца, или органическое соединение марганца, или гидролизуемое соединение марганца, а соединение титана представляет собой неорганическое соединение титана, или органическое соединение титана, или гидролизуемое соединение титана.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что дополнительно вводят или (i) на носитель катализатора, или (ii) в носитель катализатора, или (iii) как на носитель катализатора, так и в носитель катализатора легирующее вещество, способное повышать восстановительную способность соединения кобальта, которое находится в виде легирующего соединения металла, выбранного из группы, включающей палладий (Pd), платину (Pt), рутений (Ru), рений (Re) или смесь двух или более из них.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что носитель катализатора представляет собой носитель катализатора на основе оксида алюминия или носитель катализатора на основе оксида кремния (SiO_2).

8. Способ по любому из пп.5-7, отличающийся тем, что дополнительно включает одну или несколько стадий прокаливания, причем соединения титана и марганца, введенные на и/или в носитель катализатора, превращаются в оксид титана и оксид марганца соответственно.

9. Способ по любому из пп.5-8, отличающийся тем, что соль кобальта, введенную на и/или в носитель катализатора, дополнительно прокаливают, тем самым превращая соль кобальта в оксид кобальта, выбранный из группы CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, Co_3O_4 и Co_2O_3 или смеси двух или более из них.

10. Способ по любому из пп.5-9, отличающийся тем, что предшественник катализатора включает более 1 мас.% и не более чем 10 мас.% Ti в расчете на массу носителя катализатора (исключая массу Ti), причем Ti присутствует в форме одного или более соединений титана.

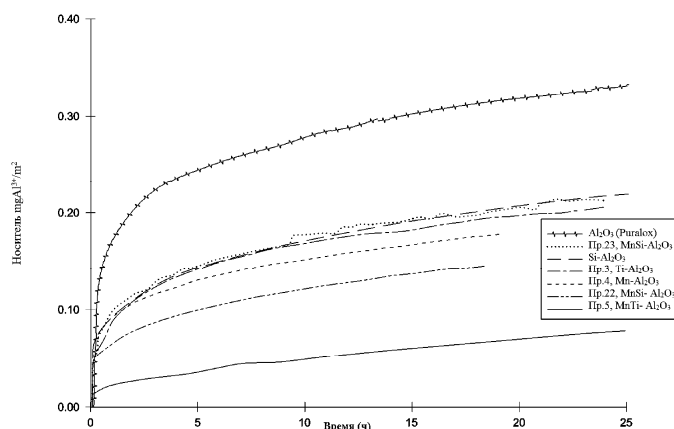
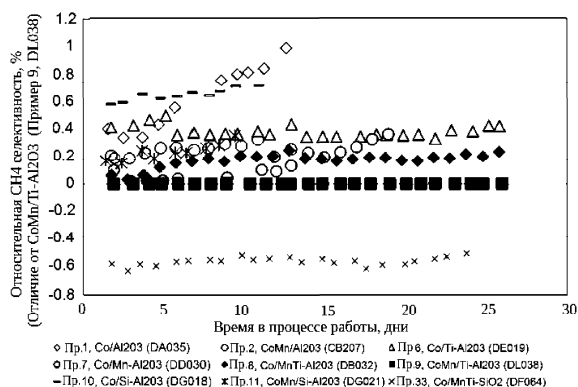
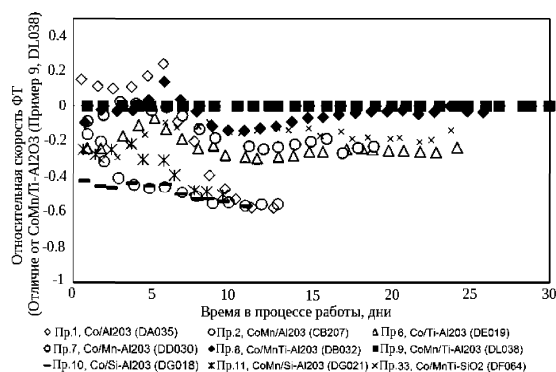
11. Способ по любому из пп.5-10, отличающийся тем, что предшественник катализатора включает более чем 0.5 мас.% и менее чем 10 мас.% Mn в расчете на массу носителя катализатора (за исключением массы Mn), причем Mn присутствует в форме одного или нескольких соединений марганца.

12. Способ получения кобальтсодержащей каталитической композиции по п.1, включающий полу-

чение предшественника катализатора по п.4, содержащего кобальт, способом по пп.5-11 и последующее восстановление указанного кобальтсодержащего предшественника водородом или водородсодержащим газом.

13. Способ синтеза (i) углеводородов или (ii) углеводородов и оксигенов углеводородов, который включает контактирование водорода с монооксидом углерода при температуре выше 100°C и давлении не менее 1000 кПа, с кобальтсодержащей каталитической композицией по п.1.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию гидрообработки для превращения (i) углеводородов или (ii) углеводородов и оксигенов углеводородов в жидкие топлива и/или другие химические вещества.



Евразийская патентная организация, ЕАПО

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