

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036728**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.14

(21) Номер заявки
201791362

(22) Дата подачи заявки
2015.12.21

(51) Int. Cl. **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОДЕРЖАЩЕГО КОБАЛЬТ КАТАЛИЗАТОРА НА ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

(31) **14199348.5**

(32) **2014.12.19**

(33) **EP**

(43) **2017.11.30**

(86) **PCT/EP2015/080745**

(87) **WO 2016/097402 2016.06.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БП П.Л.К. (GB)

(56) **US-A-6130184**
US-A1-2008262115
WO-A1-2011094618
EP-A1-0428223
WO-A2-2008090105

(72) Изобретатель:
Фергюсон Юэн, Патерсон Александер
(GB)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В изобретении описан способ получения содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша, обладающего хорошими физическими характеристиками и высоким содержанием кобальта. Одним объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии: (a) пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, содержащим кобальт соединением; (b) прокаливание пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, и экструзия с получением экструдата; или экструзия пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, с получением экструдата и прокаливание экструдата; и (c) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением; или получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата.

B1**036728****036728****B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, способ включает стадии, предназначенные для увеличения содержания кобальта в катализаторе на подложке с целью повышения активности восстановленного катализатора. Кроме того, путем разработки катализатора, обладающего улучшенной каталитической активностью, можно обеспечить улучшенную селективность образования углеводородов C_{5+} в реакциях Фишера-Тропша при такой же степени превращения вследствие проведения реакции при более низких температурах.

Превращение синтез-газа в углеводороды способом Фишера-Тропша известно в течение многих лет. Возрастающая важность обеспечения альтернативных источников энергии привела к возобновлению интереса к способу Фишера-Тропша, как к одному из наиболее привлекательных прямых и экологически приемлемых путей получения высококачественного транспортного топлива.

Известно, что многие металлы, например кобальт, никель, железо, молибден, вольфрам, торий, рений и платина, по отдельности или в комбинации, являются каталитически активными при их использовании для превращения синтез-газа в углеводороды и их кислородсодержащие производные. Из числа указанных выше металлов наиболее подробно изучены кобальт, никель и железо. Обычно металлы используют в комбинации с материалом подложки, где чаще всего используемыми материалами являются оксид алюминия, диоксид кремния и углерод.

При получении содержащих кобальт катализаторов Фишера-Тропша твердую подложку обычно пропитывают содержащим кобальт соединением, которым может являться, например, металлоорганическое соединение или неорганическое соединение (например, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), путем приведения в соприкосновение с раствором соединения. Определенную форму содержащего кобальт соединения обычно выбирают с учетом его способности образовывать оксид кобальта (Co_3O_4) после проведения последующей стадии прокаливания/окисления. После получения оксида кобальта на подложке обычно проводят стадию восстановления для получения чистого металлического кобальта в качестве активного каталитического соединения. Поэтому стадию восстановления также обычно называют стадией активации.

Обычно считается, что селективность образования углеводородов C_{5+} в реакции синтеза Фишера-Тропша увеличивается при проведении реакции при более низких температурах. Путем разработки катализатора, обладающего более высокой активностью, можно обеспечить такую же степень превращения синтез-газа при более низких температурах и одновременно использовать благоприятные результаты улучшенной селективности образования углеводорода C_{5+} . Обладая более высокой активностью катализатор по существу также является средством изменения селективности синтеза Фишера-Тропша путем обеспечения возможности проведения восстановления при рабочей температуре.

Известно, что предпочтительно получать катализаторы Фишера-Тропша в виде экструдата, в особенности в случае использования реакторных систем с неподвижным слоем катализатора. Так, например, известно, что в случае определенной формы частиц катализатора уменьшение размера частиц катализатора в неподвижном слое приводит к соответствующему увеличению падения давления в слое. Таким образом, использование относительно крупных частиц-экструдатов приводит к меньшему падению давления в находящемся в реакторе слое катализатора, чем использование порошкообразного или гранулированного катализатора на подложке. Также установлено, что частицы-экструдаты обычно обладают более высокой прочностью и меньше подвержены истиранию, что является особенно важным для устройств с неподвижным слоем, где необходима высокая объемная прочность по отношению к раздавливанию.

Пропитанный экструдат можно получить путем смешивания раствора содержащего кобальт соединения с измельченным материалом подложки, размола, экструзии с получением экструдата и последующей сушки и прокаливания. Альтернативно, экструдат, полученный из материала подложки, непосредственно пропитывают, например, путем пропитки по влагеомкости, затем сушат и прокаливают. При использовании последней методики можно обойтись без стадий размола и экструзии путем использования в качестве исходного материала имеющегося в продаже экструдата, полученного из материала подложки. Однако это налагает определенные ограничения на форму и размер полученного пропитанного экструдата, что может оказаться неблагоприятным, если катализатор предназначен для использования при условиях работы определенной реакторной системы. Кроме того, установлено, что пропитка предварительно сформованного экструдата приводит к получению катализатора, обладающего меньшей активностью и/или селективностью, чем пропитанный и затем экструдированный измельченный материал подложки. По этим причинам в качестве исходного материала часто предпочтительно использовать измельченный материал подложки, а не предварительно сформованный экструдат.

Основным затруднением, связанным с получением содержащих кобальт экструдатов, является существенно ограниченная концентрация кобальта, которую можно обеспечить в катализаторе на подложке путем проведения одной стадии пропитки. Как описано, например, в WO 2011/062773 и WO 99/34917, считается, что при использовании в качестве исходного материала имеющегося в продаже предварительно сформованного экструдата путем проведения одной стадии пропитки раствором содержащего кобальт соединения невозможно обеспечить содержание металлического кобальта, превышающее 10 мас.%. Это

является следствием ограниченного объема пор экструдированного материала подложки и ограниченной растворимости содержащего кобальт соединения в пропитывающем растворе. По существу для получения экструдатов, обладающих лишь незначительно более высокими содержаниями металла, обычно необходимо проведение множества стадий пропитки, что приводит к существенным дополнительным расходам.

Затруднения также возникают в другом случае, когда пропитанный экструдат получают путем смешивания измельченного материала подложки с раствором содержащего кобальт соединения и экструзии. Например, использование более значительных количеств растворителя, которые необходимы для растворения увеличенного количества содержащего кобальт соединения, необходимого для обеспечения более высокого содержания кобальта при проведении одной стадии пропитки, означает, что, если раствор смешивают с измельченным материалом подложки, то полученную смесь затруднительно экструдировать.

В WO 99/34917 описан способ получения экструдата, обладающего значительно более высоким содержанием металлического кобальта, например, составляющим 20 мас.%, путем проведения одной стадии пропитки раствором, содержащим частично нерастворившееся содержащее кобальт соединение ("твердый раствор"). Такой твердый раствор можно получить путем осаждения соединения кобальта и последующего добавления основания к раствору растворимого содержащего кобальт соединения. Хотя с помощью методики, описанной в WO 99/34917, можно получить экструдаты, обладающие более высоким содержанием металлического кобальта, и, таким образом, обеспечить более высокую активность катализатора, чем та, которую можно было ранее обеспечить при проведении одной стадии пропитки, недостатками экструдатов, полученных по этой методике, являются низкая объемная прочность по отношению к раздавливанию и плохая морфология. Предполагают, что причиной является то, что нерастворившееся содержащее кобальт соединение играет существенную роль в образовании пузырьков на поверхности и во всем материале подложки, что может привести к таким недостаткам, как плохая морфология, низкая механическая прочность (например, прочность по отношению к раздавливанию), более низкая плотность частиц (следовательно, более низкая активность) и плохая воспроизводимость рабочих характеристик катализатора.

Таким образом, при получении более высокого содержания металлического кобальта преимущества, связанные с использованием экструдата, по существу, отсутствуют. Кроме того, использование твердого раствора для пропитки измельченного материала подложки может привести к плохому диспергированию содержащего кобальт соединения на поверхности и в порах материала подложки, что может оказать неблагоприятное влияние на рабочие характеристики и срок службы катализатора.

В WO 2008/003731 также описано использование твердого раствора (в настоящем изобретении дается ссылка на твердые растворы, предлагаемые в WO 99/34917) для обеспечения высокого содержания металлического кобальта в экструдате. В способе, раскрытом в этом документе, частицы свежеприготовленного материала катализатора, обладающие размером, равным от 1 до 100 мкм, смешивают с содержащим кобальт соединением и одним или большим количеством носителей, затем смесь формуют, например, путем экструзии. Указано, что использование состоящего из микрочастиц материала благоприятным образом увеличивает степень пористости полученного катализатора. Однако в WO 2008/003731 не указаны или не изучены затруднения, связанные с плохой морфологией, возникающей вследствие пропитки материала подложки твердым раствором содержащего кобальт соединения, проводимой для обеспечения высокого содержания металлического кобальта.

Сохраняется необходимость в альтернативном способе получения таких экструдированных катализаторов для синтеза Фишера-Тропша, обладающих высоким содержанием кобальта, что восстановленный катализатор обладает таким преимуществом, как более высокая активность, и при этом сохраняются его хорошие механические характеристики, включая объемную прочность по отношению к раздавливанию, и морфологию. Кроме того, сохраняется необходимость в альтернативном способе получения катализатора, где восстановленный катализатор при его использовании в последующих реакциях Фишера-Тропша обеспечивает улучшенную селективность образования углеводородов C_{5+} , где эти углеводороды являются наиболее важными для получения композиций топлива.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что содержащий кобальт катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, обладающий высоким содержанием металлического кобальта, например, существенно превышающим 10 мас.%, можно получить путем использования пропитывающих растворов содержащего кобальт соединения, предпочтительно таких, в которых содержащее кобальт соединение полностью растворено, без ухудшения физических характеристик полученного катализатора на подложке. Это обеспечивается путем проведения множества стадий пропитки подложки для пошагового увеличения содержания кобальта в полученном катализаторе на подложке, используемого для синтеза, и обеспечения проведения стадии прокаливания между всеми стадиями пропитки. Преимущества настоящего изобретения могут быть обеспечены даже в случае, если используют твердые растворы, содержащие частично нерастворившееся, содержащее кобальт соединение.

Материал подложки может представлять собой порошок или гранулят, или порошок или гранулят может быть получен в ходе проведения способа, где в этом случае включают стадию экструзии и полу-

чают экструдированный катализатор на подложке. Проведение множества стадий пропитки в комбинации с одной или большим количеством стадий экструзии является особенно предпочтительными для способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Полученный катализатор для синтеза обладает и необходимыми физическими характеристиками, в частности обладает высокой объемной прочностью по отношению к раздавливанию и хорошей морфологией, и более высоким содержанием металлического кобальта, чем то, которое можно было бы обеспечить путем проведения одной стадии пропитки раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения. Таким образом, восстановленный катализатор, полученный путем восстановительной активации, обладает таким преимуществом, как более высокая активность по сравнению с активностью сходных экструдатов, обладающих более низкими содержаниями кобальта, что можно использовать в качестве средства повышения селективности образования углеводородов C_{5+} путем снижения рабочих температур.

Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии:

- (a) пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, содержащим кобальт соединением;
- (b) прокаливание пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, и экструзия с получением экструдата; или
экструзия пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, с получением экструдата и прокаливание экструдата; и
- (c) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением; или
получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата.

Содержание содержащего кобальт соединения в катализаторе для синтеза Фишера-Тропша можно дополнительно увеличить путем проведения дополнительных стадий загрузки между стадиями (b) и (c) описанного выше способа. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления первого объекта способ дополнительно включает по меньшей мере один проводимый после стадии (b) и до стадии (c) цикл промежуточных стадий:

- (i) пропитки прокаленного продукта содержащим кобальт соединением; или получения порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитки содержащим кобальт соединением и экструзии с получением экструдата; и
- (ii) прокаливания продукта.

Согласно изобретению было установлено, что особенно предпочтительно включить в способ, предлагаемый в настоящем изобретении, две стадии экструзии, как это описано ниже в настоящем изобретении. Поэтому в предпочтительном варианте осуществления первого объекта настоящего изобретения способ включает по меньшей мере одну стадию получения порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитки содержащим кобальт соединением и экструзии с получением экструдата.

Вторым объектом настоящего изобретения является способ получения экструдированного содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии:

- (a) пропитка предварительно сформованной подложки содержащим кобальт соединением с получением пропитанной подложки;
- (b) прокаливание пропитанной подложки и
- (c) получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата.

Содержание содержащего кобальт соединения в катализаторе для синтеза Фишера-Тропша можно дополнительно увеличить путем проведения дополнительных стадий загрузки между стадиями (b) и (c) описанного выше способа. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления второго объекта способ дополнительно включает по меньшей мере один проводимый после стадии (b) и до стадии (c) цикл промежуточных стадий:

- (i) пропитки прокаленного продукта содержащим кобальт соединением или получения порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитки содержащим кобальт соединением и экструзии с получением экструдата и
- (ii) прокаливания продукта.

Альтернативно или дополнительно, содержание содержащего кобальт соединения в катализаторе для синтеза Фишера-Тропша можно дополнительно увеличить путем проведения дополнительной стадии загрузки после стадии (c) способа, соответствующего второму объекту. Таким образом, в другом предпочтительном варианте осуществления второго объекта способ дополнительно включает проводимые после стадии (c) дополнительные стадии:

- (i) прокаливания продукта и
- (ii) пропитки прокаленного продукта содержащим кобальт соединением и необязательно прокаливания.

Третьим объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии:

(a) пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, содержащим кобальт соединением;

(b) прокаливание пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят; и

(c) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением с получением пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, и экструзия с получением экструдата.

Содержание содержащего кобальт соединения в катализаторе для синтеза Фишера-Тропша можно дополнительно увеличить путем проведения дополнительных стадий загрузки между стадиями (b) и (c) описанного выше способа. Таким образом, в одном варианте осуществления третьего объекта способ дополнительно включает по меньшей мере один проводимый после стадии (b) и до стадии (c) цикл промежуточных стадий:

(i) пропитки прокаленного продукта содержащим кобальт соединением и

(ii) прокаливания продукта.

В настоящем изобретении термин "пропитка" или "пропитывание" означает приведение в соприкосновение предварительно сформованной подложки или подложки, представляющей собой порошок или гранулят, раствором содержащего кобальт соединения, проводимое до сушки и для обеспечения осаждения содержащего кобальт соединения. Пропитка раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения обеспечивает хорошее диспергирование содержащего кобальт соединения на подложке и поэтому является предпочтительной. Это отличается от использования "твердых растворов" частично растворившегося содержащего кобальт соединения, где степень диспергирования содержащего кобальт соединения на поверхности и в порах материала подложки может меняться в зависимости от особенностей осаждения на материал подложки. Кроме того, использование раствора полностью растворившегося содержащего кобальт соединения также в меньшей степени оказывает неблагоприятное воздействие на полученную морфологию полученного впоследствии экструдата и объемную прочность по отношению к раздавливанию, чем использование твердых растворов. Однако преимущества настоящего изобретения также могут быть обеспечены в случае, если используют твердый раствор, содержащий нерастворившееся, содержащее кобальт соединение, как это описано ниже в настоящем изобретении.

В контексте настоящего изобретения при приведении в соприкосновение материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, с раствором содержащего кобальт соединения, предпочтительно, если количество используемого раствора соответствует количеству жидкости, которое является подходящим для получения смеси, которая обладает консистенцией, подходящей для последующей обработки, например, для формования путем экструзии. В этом случае полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, можно провести после получения экструдата. Использование более значительных количеств раствора, соответствующих более высоким содержаниям содержащего кобальт соединения, может привести к затруднениям, связанным с консистенцией, что может помешать приемлемому формованию пропитанного материала подложки.

Таким образом, в настоящем изобретении избегают использование одной стадии пропитки материала подложки большими количествами раствора содержащего кобальт соединения, соответствующими высоким содержаниям содержащего кобальт соединения в подложке (например, 20 мас.% кобальта в пересчете на элемент), приводящее к плохим физическим характеристикам катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша. Проведение множества стадий пропитки в соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, позволяет получить содержащий кобальт катализатор на подложке для синтеза, обладающий концентрацией кобальта в пересчете на элемент, существенно превышающей 10 мас.%, например, концентрацией кобальта в пересчете на элемент, составляющей 20, 30 или даже 40 мас.% в пересчете на полную массу катализатора на подложке.

Содержание кобальта в пересчете на элемент, составляющее вплоть до 10 мас.%, можно обеспечить путем проведения стадии пропитки раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения без ухудшения физических характеристик катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша. Пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, таким раствором также обеспечивает получение смеси, которая является подходящей для экструзии. Использование более значительных количеств раствора, соответствующих более высоким содержаниям содержащего кобальт соединения, приводит к затруднениям, связанным с консистенцией, что может помешать приемлемому формованию пропитанного материала подложки путем экструзии. Кроме того, использование твердых растворов, содержащих частично нерастворившееся соединение, для которых необходимы меньшие объемы жидкости, может оказать неблагоприятное воздействие на распределение содержащего кобальт соединения в подложке и в некоторых случаях может привести к плохой морфологии экструдата и низкой объемной прочностью по отношению к раздавливанию, как это описано выше в настоящем изобретении.

Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления каждая стадия пропитки, которую проводят во время осуществления способа, приводит к добавлению вплоть до 10 мас.% кобальта в пересчете на элемент, вплоть до обеспечения максимального содержания кобальта в катализаторе на подложке.

ке, составляющего 40 мас.% в пересчете на полную массу катализатора на подложке для синтеза. Предпочтительно, если каждая стадия пропитки приводит к добавлению от 7 до 10 мас.% кобальта в пересчете на элемент, вплоть до обеспечения максимального содержания кобальта в катализаторе на подложке, составляющего 40 мас.% в пересчете на полную массу катализатора на подложке для синтеза. На количество циклов промежуточных стадий (i) и (ii), проводимых после стадии (b) и до стадии (c), как это описано выше, которое можно провести, не налагаются специальные ограничения, и можно повести 1, 2, 3 или даже 4 цикла в зависимости от содержания кобальта, обеспечиваемого на каждой стадии. Однако проведение дополнительных циклов требует затрат энергии и необходимо сравнивать затраты энергии, связанные с проведением дополнительных циклов, с преимуществами пошагового увеличения содержания кобальта в катализаторе на подложке для синтеза.

Полагают, что ключевой особенностью способа, предлагаемого в настоящем изобретении, является проведение стадии прокаливания после каждой стадии пропитки, что предположительно дает возможность пошаговой загрузки содержащего кобальт соединения в материал подложки и получения высоких содержаний кобальта без использования обладающего большим содержанием твердого раствора, содержащего частично нерастворившееся содержащее кобальт соединение, который обычно используют при проведении одной стадии пропитки. Если не ограничиваться какими-либо определенными теоретическими соображениями, то можно предположить, что материал подложки, такой как TiO_2 , обладает естественной пористой структурой (и соответствующим объемом пор), которую энергетически выгодно использовать, в особенности если она экструдирована. Полагают, что загрузка чрезмерного количества содержащего кобальт соединения при проведении одной стадии пропитки, разрушает эту пористую структуру и в конечном счете приводит к получению обладающего плохими рабочими характеристиками катализатора на подложке. Альтернативно, если предварительно сформованную подложку пропитывают содержащим кобальт соединением (т.е. не проводят экструзию измельченного материала подложки в присутствии содержащего кобальт соединения), то в пористой структуре невозможно удовлетворительно обеспечить высокую загрузку без оказания неблагоприятного влияния на физические характеристики катализатора на подложке. Однако, если после пропитки содержащим кобальт соединением до обеспечения умеренного содержания (например, соответствующего содержанию кобальта, составляющего 10 мас.% или менее в пересчете на элемент) проводят стадию прокаливания, то можно проводить дополнительные стадии загрузки и это не оказывает неблагоприятное влияние на физические характеристики катализатора на подложке (например, морфологию и объемную прочность по отношению к раздавливанию).

Полагают, что проведение стадии прокаливания приводит к уменьшению объема пространства, занятого впитавшимся содержащим кобальт соединением, вследствие его превращения в оксид кобальта. Например, при превращении нитрата кобальта, который часто используют для получения пропитывающих растворов, в оксид кобальта, происходит существенное уменьшение его объема. Кроме того, содержащее кобальт соединение, не растворенное в твердом растворе, также может содержать кристаллизационную воду, что дополнительно вносит вклад в его полный объем. Вклад кристаллизационной воды в объем содержащего кобальт соединения можно существенно уменьшить путем прокаливания. Таким образом, прокаливание эффективно обеспечивает возможность включения большего количества, содержащего кобальт соединения после последующей пропитки без оказания неблагоприятного влияния на физические характеристики катализатора на подложке. Поэтому для увеличения содержания можно использовать множество стадий пропитки при условии, что после каждой стадии пропитки проводят прокаливание для предотвращения неблагоприятного влияния на физические характеристики вследствие последующих стадий пропитки.

Так, например, в случае предварительно сформованной подложки, не содержащей кобальт, в подложку физически невозможно включить количество кобальта, достаточное для обеспечения высокого содержания, если между стадиями пропитки не проводить прокаливание. Если пропитанную подложку не прокаливают до последующего измельчения или гранулирования, проводимого для приготовления для проведения последующей стадии пропитки и последующей экструзии, то это приводит к ухудшению физических характеристик. Предполагают, что это отчасти происходит вследствие того, что экструзия приводит к тому, что содержащее кобальт соединение, введенное путем пропитки (которое обладает большим объемом, чем оксид кобальта, образовавшийся при прокаливании), приводит к образованию более крупных пор внутри экструдата. Любое последующее прокаливание приводит к превращению содержащего кобальт соединения в оксид и, таким образом, к уменьшению объема, занятого соединением кобальта и возникновению пузырьков в экструдате, что ухудшает физические характеристики. Таким образом, предполагают, что проведение множества стадий пропитки с промежуточными стадиями прокаливания обеспечивает преимущества экструдатам, полученным в соответствии с настоящим изобретением.

При этом в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, если после проведения одной или большего количества стадий пропитки подложки, представляющей собой порошок или гранулы, содержащим кобальт соединением, до проведения экструзии с получением экструдата проводят промежуточную стадию прокаливания. Подложку, представляющую собой порошок или гранулы, можно по-

лучить из ранее пропитанного экструдата; она может представлять собой предварительно пропитанную и прокаленную подложку, представляющую собой порошок или гранулят, или она может представлять собой непропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят. С помощью проводимой до экструзии промежуточной стадии прокаливания можно избежать образование более крупных пор в экструдате, возникающих во время экструзии в результате содержания чрезмерно большого количества впитанного содержащего кобальт соединения. В противном случае может увеличиться содержание пузырьков, если при последующем прокаливании уменьшается объем, занятый содержащим кобальт соединением.

Получение порошка или гранулята из пропитанного материала подложки, полученного на проводимой ранее стадии пропитки, например путем дробления и/или растирания/размола, также считается особенно полезной стадией для придания катализатору на подложке для синтеза необходимых характеристик. Получение порошка или гранулята приводит к образованию новых поверхностей в пропитанной подложке, которые не связаны с содержащим кобальт соединением, которые затем можно пропитать содержащим кобальт соединением путем приведения в соприкосновение во время последующей стадии пропитки, проводимой с использованием измельченного или гранулированного материала подложки. Предполагают, что это является дополнительным средством увеличения содержания кобальта в катализаторе на подложке, не приводящим к ухудшению физических характеристик катализатора для синтеза. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает по меньшей мере одну стадию получения порошка или гранулята из прокаленного экструдированного продукта (этот прокаленный продукт может быть получен, например, после прокаливания (предварительно сформованной) подложки, которую подвергли пропитке или, альтернативно, после прокаливания экструдата, полученного после экструзии материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, который был пропитан); пропитки порошка или гранулята содержащим кобальт соединением, необязательно прокаливания и экструзии с получением экструдата. Другим преимуществом формования экструдата в качестве части способа, предлагаемого в настоящем изобретении, является то, что это позволяет придать пропитанному материалу подложки определенную форму, которую можно специально менять для разных целей в зависимости от условий проведения способа и устройства реактора.

На материал подложки, использующийся в настоящем изобретении, не налагаются специальные ограничения и он может быть выбран из числа любых подходящих тугоплавких оксидов или силикатов металлов, известных в данной области техники, или их комбинаций. Предпочтительно, если материал подложки выбран из группы, включающей диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, оксид галлия, диоксид циркония, диоксид титана, оксид магния, оксид цинка и их смеси. Более предпочтительно, если материал подложки выбран из группы, включающей диоксид титана и оксид цинка. Наиболее предпочтительно, если материалом подложки является диоксид титана. Примером предпочтительного измельченного материала подложки, представляющего собой диоксид титана, является порошкообразный диоксид титана, например P25 Degussa.

В настоящем изобретении термин "предварительно сформованная" подложка означает твердую подложку, которой придали форму (например, путем экструзии), подходящую для пропитки, например путем пропитки по влагоемкости. Предпочтительно, если предварительно сформованную подложку не подвергали какой-либо пропитке для введения содержащего кобальт соединения или любых других материалов. Однако можно использовать предварительно сформованные подложки, которые подвергали предварительной обработке, например, для введения промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, связующих или других добавок. Предварительная обработка предварительно сформованной подложки может также включать физическую предварительную обработку, такую как гранулирование, проводимое до получения сформованной твердой подложки.

В настоящем изобретении термин "материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят" означает, что материал подложки представляет собой сыпучие частицы или что частицы материала подложки подвергли гранулированию с приданием определенной формы (например, сферической), обладающей размерами в некотором диапазоне. В контексте настоящего изобретения порошок или гранулят находится в такой форме, которая является подходящей для пропитки раствором содержащего кобальт соединения и последующей экструзии. Предпочтительно, если материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят, при использовании в качестве исходного материала в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, не подвергали какой-либо пропитке для введения содержащего кобальт соединения или любых других материалов. Однако можно использовать материалы подложки, представляющие собой порошки или грануляты, которые подвергали предварительной обработке, например, для введения промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, связующих или других добавок. Предварительная обработка материалов подложки, представляющих собой порошки или грануляты, может также включать физическую предварительную обработку, такую как просеивание.

Предпочтительные материалы подложки в основном не содержат примеси металлов или элементов, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на каталитическую активность системы. Пред-

почтительные материалы подложки обладают чистотой, составляющей не менее 95 мас./мас.%, более предпочтительно не менее 99 мас./мас.%. Предпочтительно, если количество примесей составляет менее 1 мас./мас.%, более предпочтительно менее 0,60 мас./мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,30 мас./мас.%. Предпочтительно, если объем пор подложки составляет более 0,50 мл/г и более предпочтительно более 0,8 мл/г. Средний радиус пор подложки (до пропитки содержащем кобальт соединением) составляет от 10 до 500 Å, предпочтительно от 15 до 100 Å, более предпочтительно от 20 до 80 Å и наиболее предпочтительно от 25 до 40 Å. Предпочтительно, если площадь поверхности, определенная по методике БЭТ (Брунауэра-Эметта-Теллера), составляет от 2 до 1000 м²/г, более предпочтительно от 10 до 600 м²/г, более предпочтительно от 15 до 100 м²/г и наиболее предпочтительно от 30 до 60 м²/г.

Площадь поверхности, определенная по методике БЭТ, объем пор, распределение пор по размерам и средний радиус пор можно определить с использованием изотерм адсорбции азота, полученных при 77К с помощью анализатора статической объемной адсорбции Micromeritics TRISTAR 3000. Методикой, которую можно использовать, является приложение, приведенное в стандарте Великобритании BS4359:Part 1:1984 "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" и BS7591:Part 2:1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Методика определения с помощью адсорбции газов. Полученные результаты можно обработать по методике БЭТ (в диапазоне давлений, составляющем 0,05-0,20 Р/Р₀) и по методике Баррета, Джойнера и Халенды (БДХ) (для пор, обладающих диаметром, равным 20-1000 Å) и получить площадь поверхности и распределение пор по размерам.

Подходящими публикациями, в которых описаны указанные выше методики обработки результатов, являются Brunauer S., Emmett, P. H., & Teller, E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) и Barrett E. P., Joyner, LG & Halenda P. P., J. Am Chem. Soc, 1951 73 373-380.

В предпочтительных вариантах осуществления, в которых в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, в качестве исходного материала используют материал подложки, представляющий собой порошок, порошок обладает медианным диаметром частиц (d_{50}), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм. Диаметр частиц (d_{50}) можно надлежащим образом определить с помощью анализатора размеров частиц (например, анализатора размеров частиц Microtrac S3500).

В соответствии с настоящим изобретением пропитку материала подложки содержащим кобальт соединением можно провести по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например, путем вакуумной пропитки, пропитки по влагоемкости или погружения в избыточное количество жидкости. Растворителем, используемым для пропитывающего раствора, может являться водный растворитель или неводный органический растворитель. Подходящие неводные органические растворители включают, например, спирты (например, метанол, этанол и/или пропанол), кетоны (например, ацетон), жидкие парафиновые углеводороды и простые эфиры. Альтернативно, можно использовать водные органические растворители, например, водный спиртовой растворитель. Предпочтительно, если растворителем, используемым для пропитывающего раствора, является водный растворитель.

На концентрацию содержащего кобальт соединения в пропитывающем растворе не налагаются специальные ограничения, однако предпочтительно, если содержащее кобальт соединение полностью растворено. Если материал подложки, представляющий собой порошок или гранулы, пропитывают и затем непосредственно проводят экструзию, то предпочтительно, если количество пропитывающего раствора является подходящим для получения экструдированной пасты. Предпочтительно, если концентрация пропитывающего раствора является достаточной для обеспечения содержания кобальта в катализаторе на подложке для синтеза, составляющего 10 мас.% в пересчете на элемент. Подходящая концентрация содержащего кобальт соединения составляет, например, от 0,1 до 15 моль/л.

В соответствии с настоящим изобретением пропитка материала подложки также включает проводимое в достаточной степени высушивание впитавшегося раствора для обеспечения осаждения содержащего кобальт соединения на материал подложки и также предпочтительно для удаления связанного растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе (например, воды). Поэтому сушка не приводит к разложению содержащего кобальт соединения или возникающему по другим причинам изменению состояния окисления кобальта в содержащем кобальт соединении. Следует понимать, что в вариантах осуществления, в которых проводят экструзию, полную сушку и удаление растворителя (например, связанного растворителя), содержащегося в пропитывающем растворе, можно провести после экструзии. В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, если сушку проводят при температурах, равных от 50 до 150°C, предпочтительно от 75 до 125°C. Подходящими продолжительностями сушки являются составляющие от 5 мин до 24 ч. Предпочтительно, если сушку можно провести в сушильном шкафу или в камерной печи, например, в токе инертного газа при повышенной температуре.

Подходящими содержащими кобальт соединениями являются такие, которые являются термически разлагающимися с образованием оксида кобальта после прокаливания и которые полностью растворимы в пропитывающем растворе. Предпочтительными содержащими кобальт соединениями являются нитрат, ацетат или ацетилацетонат кобальта, наиболее предпочтительным является нитрат кобальта, например, гексагидрат нитрата кобальта. Предпочтительно избегать использования галогенидов, поскольку установлено, что они оказывают вредное воздействие.

Если предварительно сформованную подложку или экструдат пропитывают в соответствии с настоящим изобретением, то следует понимать, что подложку можно привести в соприкосновение с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, включая, например, вакуумную пропитку, пропитку по влагоемкости или погружение в избыточное количество жидкости.

Если проводят пропитку материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, то порошок или гранулят можно смешать с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например, путем добавления порошка или гранулята в емкость, содержащую пропитывающий раствор, и перемешивания. Если после пропитки порошка или гранулята непосредственно проводят стадию экструзии, то смесь порошка или гранулята и пропитывающего раствора можно дополнительно обработать, если она еще не находится в форме, подходящей для экструзии. Например, смесь можно растереть для уменьшения количества более крупных частиц, которые может быть затруднительно экструдировать, или содержание которых может другим образом ухудшать физические характеристики полученного экструдата. Растирание обычно включает получение пасты, которая является подходящей для формования путем экструзии. В контексте настоящего изобретения для растирания можно использовать любое подходящее оборудование для растирания или замешивания, известное специалисту в данной области техники. Например, в некоторых случаях подходящим может являться использование пестика и ступки или подходящим может являться использование устройства для растирания Simpson.

Растирание обычно проводят в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 30 мин. Растирание обычно проводят в диапазоне температур, включающем температуру окружающей среды. Диапазон температур, предпочтительный для растирания, составляет от 15 до 50°C. Предпочтительно, если растирание можно провести при давлении окружающей среды. Как указано выше в настоящем изобретении, следует понимать, что полное удаление связанного растворителя из пропитывающего раствора для полного осаждения можно провести после экструзии.

В вариантах осуществления, в которых проводят прокаливанию пропитанного порошка или гранулята, проводя таким образом полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, прокаленный порошок или гранулят также можно дополнительно обработать с целью получения смеси, которая является подходящей для экструзии. Например, экструдированную пасту можно получить путем объединения прокаленного порошка или гранулята с подходящим растворителем, например с растворителем, используемым для пропитки, предпочтительно с водным растворителем, и растирания, как это описано выше.

В некоторых вариантах осуществления экструдат или предварительно сформованную подложку превращают в порошок или гранулят. Это можно осуществить по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники. Например, пропитанный материал подложки, которым в некоторых вариантах осуществления может являться сухой экструдат, можно раздробить и/или растереть/размолоть. В предпочтительных вариантах осуществления полученный порошок обладает медианым диаметром частиц (d_{50}), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм. Диаметр частиц (d_{50}) можно надлежащим образом определить с помощью анализатора размеров частиц (например, анализатора размеров частиц Microtrac S3500).

В соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, получение катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает стадию прокаливания, проводимую между стадиями пропитки содержащим кобальт соединением. Как описано выше в настоящем изобретении, прокаливание необходимо для превращения содержащего кобальт соединения, которым пропитан материал подложки, в оксид кобальта. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением прокаливание приводит к термическому разложению содержащего кобальт соединения, а не только к удалению связанного растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, как это происходит в случае сушки.

Как описано в настоящем изобретении, прокаливание является критически важным для уменьшения объема соединения кобальта и обеспечения большего объема свободных пор, в которые пошаговым образом можно включить дополнительное количество содержащего кобальт соединения при проведении последующей пропитки (пропиток). Поэтому считается, что можно обеспечить увеличенное содержание без ухудшения физических характеристик катализатора на подложке для синтеза, происходящего вследствие образования пузырьков в подложке. В результате этого, проведение множества стадий пропитки с проводимыми между ними стадиями прокаливания также обеспечивает хорошую механическую прочность катализатора на подложке для синтеза, поскольку не происходит образование пузырьков, которые уменьшают прочность подложки. Прокаливание можно провести по любой методике, известной специалистам в данной области техники, например в печи с псевдоожиженным слоем или во вращающейся печи при температуре, предпочтительно находящейся в диапазоне от 150 до 700°C. В некоторых вариантах осуществления прокаливание можно провести в виде части объединенного способа, в котором прокаливание и восстановительную активацию катализатора для синтеза с получением восстановленного катализатора для синтеза проводят в одном и том же реакторе.

Установлено, что способ, предлагаемый в настоящем изобретении, является особенно подходящим для увеличения содержания кобальта в катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша. В ката-

лизаторе на подложке, полученном способом, предлагаемым в настоящем изобретении, содержание кобальта в пересчете на элемент составляет не менее 15 мас.% в пересчете на полную массу катализатора для синтеза. Для катализатора для синтеза, полученного способом, предлагаемым в настоящем изобретении, предпочтительным диапазоном концентраций кобальта в пересчете на элемент является составляющий от 15 до 35 мас.% в пересчете на полную массу катализатора для синтеза, более предпочтительно составляющий от 18 до 30 мас.%, наиболее предпочтительно составляющий от 20 до 25 мас.% в пересчете на полную массу катализатора для синтеза. Приготовление катализатора на подложке для синтеза, содержащего более 35 мас.% кобальта в пересчете на элемент, вероятно, является чрезмерно дорогостоящим и поэтому является менее предпочтительным. Для специалиста в данной технике очевидно, что содержание кобальта в пересчете на элемент в катализаторе для синтеза можно легко определить с помощью методик рентгеновской флуоресценции (РФЛ).

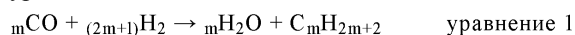
Катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, полученный способом, предлагаемым в настоящем изобретении, может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, или связующих. Промоторы обычно добавляют для содействия восстановлению оксида кобальта с получением металлического кобальта, предпочтительно при низких температурах. Предпочтительно, если один или большее количество промоторов выбраны из группы, включающей рутений, палладий, платину, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси. Промотор обычно используют при отношении количества атомов кобальта к количеству атомов промотора, составляющем вплоть до 250:1, и более предпочтительно вплоть до 125:1, еще более предпочтительно вплоть до 25:1, и наиболее предпочтительно 10:1.

Добавление промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, или связующих можно провести на нескольких стадиях способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Предпочтительно, если промотор, средства, улучшающие диспергирование, или связующие примешивают во время проведения одной или большего количества стадий пропитки, например, на стадии (а) и/или стадии (с) способа. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает получение катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, обладающего содержанием кобальта, существенно превышающим содержание, которое можно обеспечить путем проводимой один раз пропитки раствором полностью растворенного соединения, и одновременно сохранение пригодного для работы материала для дальнейшего использования. В соответствии с этим восстановленный катализатор для синтеза, полученный способом, предлагаемым в настоящем изобретении, обладает соразмерно высокой активностью в реакциях Фишера-Тропша. При этом восстановленный катализатор для синтеза, который получен способом, предлагаемым в настоящем изобретении, также одновременно обладает такими преимуществами, как высокая объемная прочность по отношению к раздавливанию и хорошая морфология. Ранее еще не была обеспечена комбинация хороших физических характеристик восстановленного катализатора для синтеза и высокого содержания кобальта.

Катализатор для синтеза Фишера-Тропша, полученный в соответствии с настоящим изобретением, можно легко превратить в восстановленный катализатор для синтеза Фишера-Тропша путем восстановительной активации, проводимой по любой известной специалисту в данной области техники методике, которая обеспечивает превращение оксида кобальта в активный металлический кобальт. Таким образом, в одном варианте осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, дополнительно включает восстановление содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша с получением восстановленного катализатора для синтеза Фишера-Тропша.

Другим объектом настоящего изобретения также является содержащий кобальт катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, полученный способом, описанным в настоящем изобретении.

Стадию получения восстановленного катализатора для синтеза можно провести в периодическом или в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдоожиженным слоем или в суспензионном реакторе. Восстановленные катализаторы для синтеза, полученные способом восстановительной активации, применимы для катализируемого гетерогенным катализатором получения углеводородов из синтез-газа с помощью синтеза Фишера-Тропша, например, для получения дизельного или авиационного топлива или их предшественников. Синтез углеводородов из синтез-газа по реакции Фишера-Тропша можно представить уравнением 1:



Как описано выше в настоящем изобретении, неожиданно установлено, что способом, предлагаемым в настоящем изобретении, можно получить катализатор Фишера-Тропша, обеспечивающий высокую селективность образования углеводородов C_{5+} . Кроме того, установлено, что по меньшей мере в некоторых вариантах осуществления катализатор обладает превосходной каталитической активностью. Поэтому использование в реакции Фишера-Тропша содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, полученный способом, предлагаемым в настоящем изобретении, обеспечивает получение углеводородов бензиновой фракции.

Таким образом, другим объектом настоящего изобретения также является способ превращения сы-

рья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в углеводороды, этот способ включает введение во взаимодействие смеси водорода и монооксида углерода с восстановленным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша, определенным выше в настоящем изобретении. Родственным объектом настоящего изобретения также является продукт, предпочтительно топливо, содержащий углеводороды, полученный описанным выше способом превращения сырья путем его введения во взаимодействие с восстановленным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша, определенным выше в настоящем изобретении.

Предпочтительно, если при проведении описанной выше реакции Фишера-Тропша отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в газообразной смеси реагентов находится в диапазоне, составляющем от 0,5:1 до 5:1, более предпочтительно от 1:1 до 3:1 и наиболее предпочтительно от 1,6:1 до 2,2:1. Газообразный поток реагентов также может содержать другие газообразные компоненты, такие как азот, диоксид углерода, воду, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, каждый из которых предпочтительно содержится при концентрации, составляющей менее 30 об.%. Предпочтительно, если температура проведения реакции Фишера-Тропша находится в диапазоне, составляющем от 100 до 400°C, более предпочтительно от 150 до 350°C и наиболее предпочтительно от 150 до 250°C. Предпочтительно, если давление находится в диапазоне, составляющем от 1 до 100 бар (от 0,1 до 10 МПа), более предпочтительно от 5 до 75 бар (от 0,5 до 7,5 МПа) и наиболее предпочтительно от 10 до 50 бар (от 1,0 до 5,0 МПа).

Еще одним объектом настоящего изобретения также является применение восстановленного содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша, определенного выше в настоящем изобретении, для превращения смеси водорода и монооксида углерода, предпочтительно представляющей собой синтез-газ, в углеводороды.

Настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью приведенных ниже примеров и со ссылкой на приведенные ниже чертежи:

Фиг. 1: Графическое представление зависимости рабочей температуры проведения реакции синтеза Фишера-Тропша от времени обработки потока сырья катализатором ("выраженное в часах время обработки" - ВРО);

Фиг. 2: Графическое представление зависимости селективности образования метана (%) в реакции синтеза Фишера-Тропша от времени обработки потока сырья катализатором ("выраженное в часах время обработки" - ВРО);

Фиг. 3: Графическое представление зависимости селективности образования C_{5+} (%) в реакции синтеза Фишера-Тропша от времени обработки потока сырья катализатором ("выраженное в часах время обработки" - ВРО);

Фиг. 4: Полученное с помощью микроскопа изображение плоской поверхности экструдата оксида титана;

Фиг. 5: Полученное с помощью микроскопа изображение поверхности катализатора на подложке, содержащего 10 мас.% кобальта, полученного путем проводимой один раз пропитки порошкообразной подложки с последующей проводимой один раз экструзией (не в соответствии с настоящим изобретением);

Фиг. 6: Полученное с помощью микроскопа изображение поверхности катализатора на подложке, содержащего 20 мас.% кобальта, полученного путем проводимой один раз пропитки порошкообразной подложки твердым раствором с последующей проводимой один раз экструзией (не в соответствии с настоящим изобретением); и

Фиг. 7: Полученное с помощью микроскопа изображение поверхности катализатора на подложке, содержащего 20 мас.% кобальта, полученного путем проводимой дважды пропитки, проводимой дважды экструзии и с промежуточной стадией прокаливания (в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения).

Фиг. 8: Полученное с помощью микроскопа изображение плоской поверхности экструдата оксида титана, обладающего трехлепестковой формой;

Фиг. 9: Полученное с помощью микроскопа изображение поверхности катализатора на подложке, обладающего трехлепестковой формой, содержащего 10 мас.% кобальта, полученного путем проводимой один раз пропитки порошкообразной подложки с последующей проводимой один раз экструзией (не в соответствии с настоящим изобретением);

Фиг. 10: Полученное с помощью микроскопа изображение поверхности катализатора на подложке, обладающего трехлепестковой формой, содержащего 20 мас.% кобальта, полученного путем проводимой один раз пропитки порошкообразной подложки твердым раствором с последующей проводимой один раз экструзией (не в соответствии с настоящим изобретением); и

Фиг. 11: Полученное с помощью микроскопа изображение поверхности катализатора на подложке, обладающего трехлепестковой формой, содержащего 20 мас.% кобальта, полученного путем проводимой дважды пропитки, проводимой дважды экструзии и с промежуточной стадией прокаливания (в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения).

Примеры

Общая экспериментальная методика получения экструдата катализатора (проводимая дважды пропитка-проводимая дважды экструзия)

Стадия 1 - Первая пропитка-экструзия

Гексагидрат нитрата кобальта, указанный ниже, приобретали у фирмы Alfa Aesar ACS 98-102% (code 36418) и использующимся оксидом титана являлся P25 Aeroxide, выпускающийся фирмой Evonik. Указанные трехлепестковые пуансоны размером 1,6 мм изготовлены фирмой JMP Industries.

К некоторому количеству гексагидрата нитрата кобальта добавляли деионизированную воду. Смесь нагревали до температуры, равной примерно 40°C или менее, и перемешивали до полного растворения нитрата кобальта (для обеспечения содержания кобальта, составляющего 10 мас.%, можно использовать 550 г гексагидрата нитрата кобальта в пересчете на 1000 г диоксида титана). Затем полученный пропитывающий раствор добавляли к некоторому количеству порошкообразного диоксида титана, затем полученную смесь перемешивали вручную и получали жидкую пасту. Затем пасту помещали в устройство для растирания Simpson, затем растирали в течение 5 мин и получали глинообразную розовую пасту. Затем пасту помещали в экструдер Bonnet, затем пасту экструдировали в стальные баки с получением экструдата, обладающего максимальной длиной, равной 5 см. Затем экструдат переносили в камерную печь и сушили и прокаливали с использованием следующей температурной программы: 60°C - 1 ч; 120°C - 4 ч; 200°C - 2 ч, охлаждение до 60°C и выдерживание в камерной печи (скорость линейного повышения температуры равна 2°C/мин).

Стадия 2 - Вторая пропитка-экструзия

Некоторое количество высушенного и прокаленного экструдата, полученного на стадии 1, помещали в устройство для растирания и растирали в течение 45 мин и получали порошок, обладающий размером частиц $d_{50} < 15$ мкм. Рассчитывали массу оксида титана, содержащегося в порошке, и определяли количество нитрата кобальта, необходимое для обеспечения дополнительного количества, составляющего 10 мас.%. Определенное количество гексагидрата нитрата кобальта при осторожном нагревании (<40°C) и при перемешивании полностью растворяли в деионизированной воде. Полученный пропитывающий раствор добавляли в устройство для размолотого порошка, затем смесь растирали в течение от 5 до 10 мин и получали черную пасту. Затем пасту переносили в экструдер Bonnet и экструдировали с использованием трехлепесткового пуансона размером 1,6 мм в лоток с получением экструдата, обладающего максимальной длиной, равной 5 см. Затем экструдат переносили в камерную печь и сушили и прокаливали с использованием следующей температурной программы: 60°C - 5 ч; 120°C - 5 ч; 300°C - 2 ч; охлаждение до 60°C и выдерживание (скорость линейного повышения температуры равна 2°C/мин).

Содержащие кобальт пропитывающие растворы, использующиеся на всех стадиях пропитки, могут дополнительно содержать промоторы, средства, улучшающие диспергирование, средства, придающие прочность, и/или связующие. Стадию 2 можно повторить для обеспечения более высоких содержаний, сохраняя при этом прочность и морфологию. Каждая стадия пропитки обычно обеспечивает загрузку кобальта, составляющую 7-10%.

Восстановление катализатора

Экструдаты катализатора помещали в испытательный реактор с неподвижным слоем с последовательным разбавлением или без него. Разбавления слоя использовали при необходимости для регулирования выделения тепла на катализаторе. Экструдаты катализатора подвергали восстановительной активации по следующей методике:

Сушка: над слоем катализатора пропускали N_2 , при этом температуру линейно повышали от комнатной температуры до 120°C, эту температуру поддерживали в течение 15 мин.

Восстановительная активация: смесь H_2/N_2 состава 50%/50% (об./об.) пропускали над слоем катализатора и температуру повышали от равной 120°C до температуры активации, эту температуру поддерживали в течение 15 ч, затем проводили охлаждение до 90°C.

Синтез-газ: при 90°C смесь H_2/N_2 заменяли на смесь синтез-газа и проводили линейное пошаговое повышение температуры от $T=90^\circ C$ до $T=170^\circ C$.

Реакции синтеза Фишера-Тропша

Каждый катализатор использовали в течение промежутка времени, достаточного для обеспечения установившегося режима работы, и температуру регулировали для обеспечения определенной степени превращения CO (обычно от примерно 60 до 65%). Образцы выходящих газов отбирали и газообразные продукты анализировали в реальном масштабе времени с помощью ГХ (газовый хроматограф). В качестве внутреннего стандарта использовали He, производительность при получении C_{5+} определяли по разнице с учетом количества компонентов C_1 - C_4 , содержащихся в газовой фазе. Производительность катализатора определяли, как выраженную в граммах массу продуктов, содержащих 5 или большее количество атомов углерода, образующихся при использовании катализатора, в пересчете на 1 л уплотненного катализатора при проведении реакции в течение 1 ч.

В приведенных ниже табл. 1-5 и прилагаемых к ним фиг. 1-3 представлены результаты, полученные при проведении реакций синтеза Фишера-Тропша в соответствии с описанной выше общей методикой и с использованием восстановленных катализаторов, полученных в соответствии с описанной выше мето-

дикой активации. Исследовали несколько катализаторов с разными содержаниями кобальта (10, 20 или 30 мас.%) и промотора (0 или 1%).

В приведенной ниже таблице 6 представлены результаты, полученные при исследовании объемной прочности по отношению к раздавливанию катализаторов для синтеза, обладающих содержанием кобальта, составляющим 20 мас.%, и включающих промотор (1 мас.%), полученных в соответствии с настоящим изобретением и с проведением промежуточного и конечного прокаливания при 300 или 500°C. Также представлены результаты, полученные для катализаторов для синтеза, обладающих содержанием кобальта, составляющим 20 мас.%, и также включающих всего 1% промотора, полученных путем проводимой один раз пропитки твердым раствором содержащего кобальт соединения и с проведением конечного прокаливания при 300 или 550°C. Прочность отдельных частиц по отношению к раздавливанию определяли в соответствии с методикой ASTM № D6175-03.

Восстановленные катализаторы, обладающие содержанием кобальта, составляющим 10 мас.%, получали из экструдатов, полученных путем проводимой один раз пропитки и проводимой один раз экструзии (не в соответствии с настоящим изобретением). Восстановленные катализаторы, обладающие содержанием кобальта, составляющим 20 мас.%, получали из экструдатов, полученных способом, предлагаемым в настоящем изобретении, включающим проводимую дважды пропитку/проводимую дважды экструзию и промежуточные стадии прокаливания и получения порошка. Восстановленные катализаторы, обладающие содержанием кобальта, составляющим 30 мас.%, получали из экструдатов, полученных способом, предлагаемым в настоящем изобретении, включающим проводимую трижды пропитку/проводимую трижды экструзию и две промежуточные стадии прокаливания и получения порошка.

В табл. 1-5 степень превращения СО определена, как (количество молей использовавшегося СО)/(количество молей содержащей СО загрузки)×100, и селективность по углероду определена, как (количество молей СО, соответствующее определенному продукту)/количество молей вступившего в превращение СО)×100.

На прилагаемых к фиг. 1-3 представлено неожиданное воздействие способа получения катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, обнаруженное путем сравнения восстановленных катализаторов, обладающих высоким содержанием кобальта (20 и 30 мас.% кобальта), приготовленных из катализаторов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, и восстановленных катализаторов, обладающих более низким содержанием кобальта (10 мас.% кобальта), и восстановленных катализаторов, обладающих более высоким содержанием кобальта (20 мас.% кобальта), приготовленных из катализаторов, полученных не в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 1 представлена зависимость рабочей температуры, используемой для обеспечения сравнимой степени превращения СО (примерно 60-65%) при использовании восстановленных катализаторов, обладающих более высоким содержанием кобальта (20 и 30 мас.% кобальта), полученных в соответствии с настоящим изобретением, и восстановленных катализаторов, обладающих более низким содержанием кобальта (10 мас.% кобальта), полученных не в соответствии с настоящим изобретением. Из фиг. 1 видно, что для обеспечения аналогичной степени превращения СО с использованием каждого катализатора в случае катализаторов, полученных в соответствии с настоящим изобретением, которые обладают высокими содержаниями кобальта (20 и 30 мас.%), рабочие температуры являются существенно более низкими. Как показано на фиг. 1, в случае катализаторов, обладающих более высоким содержанием кобальта, рабочие температуры примерно на 10°C ниже, чем в случае катализатора, содержащего 10 мас.% кобальта. Из результатов, представленных в таблице 1, также видно, что аналогичную степень превращения СО можно обеспечить при более низкой рабочей температуре в случае катализатора, обладающих более высоким содержанием кобальта, составляющим 20 мас.%, чем в случае катализатора, обладающих более низким содержанием кобальта, составляющим 10 мас.%.

На фиг. 2 и 3 представлено влияние более высокого содержания кобальта в катализаторе для синтеза в комбинации с более низкой рабочей температурой на селективность образования метана и соединений C₅₊ соответственно. Из фиг. 2 видно, что при увеличении содержания кобальта в катализаторах способом, предлагаемым в настоящем изобретении, и, таким образом, обеспечении возможности использования более низких рабочих температур снижается селективность образования метана. В отличие от этого из фиг. 3 видно, что при увеличении содержания кобальта в катализаторах способом, предлагаемым в настоящем изобретении, и, таким образом, обеспечении возможности использования более низких рабочих температур желательным образом повышается селективность образования соединений C₅₊.

В приведенной ниже табл. 2 представлены преимущества непромотированного катализатора, обладающего более высоким содержанием кобальта, составляющим, например, 20 мас.%, по сравнению с обычным промотированным катализатором, содержащим 10 мас.% кобальта. Из результатов, представленных в таблице 2 видно, что селективность образования C₅₊ при использовании непромотированного катализатора, содержащего 20 мас.% кобальта, на 2% выше и, что примечательно, селективность образования СНГ (сжиженный нефтяной газ) на 1,5% ниже, чем при использовании катализатора, содержащего 10 мас.% кобальта с добавлением 1% промотора-марганца.

Из табл. 6 видно, что объемная прочность по отношению к раздавливанию катализаторов для син-

теза, полученных в соответствии с настоящим изобретением, превышает объемную прочность по отношению к раздавливанию катализаторов, обладающих таким же содержанием кобальта и общим содержанием промотора, но полученных путем проведения лишь одной стадии пропитки твердым раствором содержащего кобальт соединения. Это является следствием плохой морфологии, возникающей вследствие чрезмерной загрузки подложки содержащим кобальт соединением и экструзии, приводящим к образованию больших пор в подложке. После прокаливания большие поры уже не настолько хорошо заполнены оксидом кобальта, который обладает меньшим объемом, чем содержащее кобальт соединение, используемое для пропитки, и образуется содержащая пузырьки структура. Это наглядно представлено на фиг. 4-11, где из полученных с помощью микроскопа изображений поверхностей катализаторов на подложке видны последствия чрезмерной загрузки подложки содержащим кобальт соединением и экструзии.

На фиг. 4 и 8 представлены полученные с помощью микроскопа изображения плоских поверхностей экструдатов оксида титана, обладающих хорошей морфологией и не содержащих каких-либо пузырьков. На фиг. 5 и 9 представлены полученные с помощью микроскопа изображения поверхностей катализаторов на подложке, содержащих 10 мас.% кобальта, полученных путем проводимой один раз пропитки порошкообразной подложки раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения с последующей одной стадией экструзии (не в соответствии с настоящим изобретением). Содержащие 10 мас.% кобальта катализаторы обладают хорошей морфологией и не содержат каких-либо пузырьков. В отличие от этого на фиг. 6 и 10 представлены полученные с помощью микроскопа изображения поверхностей катализаторов на подложке, содержащих 20 мас.% кобальта, полученных путем проводимой один раз пропитки порошкообразной подложки твердым раствором с последующей проводимой один раз экструзией (не в соответствии с настоящим изобретением). Из фиг. 6 и 10 видно, что экструдаты обладают плохой морфологией и характеризуются образованием большого количества пузырьков. На фиг. 7 и 11 представлены полученные с помощью микроскопа изображения поверхностей катализаторов на подложке, содержащих 20 мас.% кобальта, полученных путем проводимой дважды пропитки раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения и проводимой дважды экструзии и с промежуточными стадиями прокаливания и получения порошка (в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения). Из фиг. 7 и 11 видно, что несмотря на высокое содержание кобальта в экструдатах сохраняется их хорошая морфология и не происходит образование каких-либо пузырьков.

Очевидно, что содержащая пузырьки структура возникает вследствие чрезмерной загрузки подложки и ее пористой структуры. Способом, предлагаемым в настоящем изобретении, можно обеспечить более высокие содержания кобальта в экструдированных катализаторах Фишера-Тропша, сохраняя при этом хорошую морфологию и высокую объемную прочность по отношению к раздавливанию, что ранее являлось невозможным.

ВРО = время обработки (ч)

Степень превращения = степень превращения CO (%)

CH₄ = селективность образования CH₄ (%)

СНГ = селективность образования СНГ (%)

Селективность C₅₊ = селективность образования C₅₊ (%)

Производительность по C₅₊ = производительность при получении C₅₊ (г/л·ч)

T = температура слоя катализатора (°C)

ЧОСГ = часовая объемная скорость газа (ч⁻¹) (объемы газов преобразованы с учетом стандартных температуры и давления)

Таблица 1

Содержание в катализаторе	ВРО (ч)	Степень превращения (%)	CH ₄ (%)	СНГ (%)	Селективность C ₅₊ (%)	Производительность по C ₅₊ (%)	T (°C)	ЧОСГ (ч ⁻¹)	P (МПа)	H ₂ :CO
*10% Co	128	60,8	11,8	7,5	80,6	118	202	1339	3	1,8
*20% Co	125	59,0	13,3	9,3	77,4	110	209	1339	3	1,8
20% Co	128	60,0	8,2	5,0	86,7	124	188	1339	3	1,8

*не в соответствии с настоящим изобретением - одна пропитка

Таблица 2

Содержание в катализаторе	ВРО (ч)	Степень превращения (%)	CH ₄ (%)	СНГ (%)	Селективность C ₅₊ (%)	Производительность по C ₅₊ (%)	T (°C)	ЧОСГ (ч ⁻¹)	P (МПа)	H ₂ :CO
30% Co	135	62,6	9,1	4,9	86,1	125	193	1250	3	1,8
20% Co	183	64,2	10,5	4,8	84,7	126	198	1250	3	1,8
*10% Co, 1% Mn	183	64,4	11,1	6,3	82,7	120	203	1250	3	1,8
20% Co, 1% Mn	124	66,6	9,0	5,4	85,6	129	197	1250	3	1,8

*не в соответствии с настоящим изобретением - одна пропитка

Таблица 3

Содержание в катализаторе	ВРО (ч)	Степень превращения (%)	CH ₄ (%)	СНГ (%)	Селективность C ₃₊ (%)	Производительность по C ₃₊ (%)	T (°C)	ЧОСГ (ч ⁻¹)	P (МПа)	H ₂ :CO
30% Co	294	63,4	8,0	5,5	86,4	128	193	1250	4,2	1,8
20% Co	308	63,8	8,0	4,8	87,1	128	194	1250	4,2	1,8
*10% Co, 1% Mn	304	65,4	9,3	6,8	83,9	124	203	1250	4,2	1,8
20% Co, 1% Mn	220	65,8	7,4	6,0	86,5	130	196	1250	4,2	1,8

*не в соответствии с настоящим изобретением - одна пропитка

Таблица 4

Содержание в катализаторе	ВРО (ч)	Степень превращения (%)	CH ₄ (%)	СНГ (%)	Селективность C ₃₊ (%)	Производительность по C ₃₊ (%)	T (°C)	ЧОСГ (ч ⁻¹)	P (МПа)	H ₂ :CO
*10% Co, 1% Mn	198	64,1	10,7	5,8	83,4	123	197	1250	3	1,8
*10% Co, 0% Mn	198	65,3	19,3	10,3	70,5	106	218	1250	3	1,8
20% Co, 1% Mn	197	62,5	8,9	4,5	86,7	124	189	1250	3	1,8
30% Co, 1% Mn	196	62,6	8,1	4,5	87,3	127	181	1250	3	1,8
30% Co, 0% Mn	197	62,4	8,6	4,2	87,0	126	182	1250	3	1,8

*не в соответствии с настоящим изобретением - одна пропитка

Таблица 5

Содержание в катализаторе	ВРО (ч)	Степень превращения (%)	CH ₄ (%)	СНГ (%)	Селективность C ₃₊ (%)	Производительность по C ₃₊ (%)	T (°C)	ЧОСГ (ч ⁻¹)	P (МПа)	H ₂ :CO
*10% Co, 1% Mn	350	63,6	8,6	7,2	84,3	122	197	1250	4,2	1,8
*10% Co, 0% Mn	270	65,6	12,9	6,2	81,0	122	205	1250	4,2	1,8
20% Co, 1% Mn	270	63,2	7,5	5,2	87,2	127	188	1250	4,2	1,8
30% Co, 1% Mn	270	62,8	7,3	5,5	87,2	126	181	1250	4,2	1,8
20% Co, 0% Mn	350	63,0	9,3	4,9	85,8	128	190	1250	4,2	1,8
30% Co, 0% Mn	350	63,6	7,8	5,8	87,3	130	184	1250	4,2	1,8

*не в соответствии с настоящим изобретением - одна пропитка

Таблица 6

Обозначение	Описание катализатора	Прочность отдельной частицы катализатора по отношению к раздавливанию, N (фунт-сила)
C1312159	20% Co, 1% Mn – (прокаливание при 300°C, проводимая дважды пропитка - проводимая дважды экструзия)	24,9 (5,60)
C1211619	20% Co, 1% Mn – (прокаливание при 500°C, проводимая дважды пропитка - проводимая дважды экструзия)	39,6 (8,90)
C1108801	*20% Co, 0,5% Mn, 0,5% V – (прокаливание при 300°C, проводимая один раз пропитка - проводимая один раз экструзия)	6,05 (1,36)
C1211380	*20% Co, 0,5% Mn, 0,5% V – (прокаливание при 550°C, проводимая один раз пропитка - проводимая один раз экструзия)	10,7 (2,41)

*не в соответствии с настоящим изобретением - одна пропитка

Величины и значения, раскрытые в настоящем изобретении, не следует понимать, как строго ограниченные перечисленными точными числовыми значениями. Напротив, если не указано иное, каждая такая величина означает и указанное значение, и функционально эквивалентный диапазон, включающий это значение. Например, величина, раскрытая, как "40 мм", означает "примерно 40 мм".

Каждый документ, цитированный в настоящем изобретении, включая любые перекрестные ссылки или родственные патенты или заявки, во всей своей полноте включены в настоящее изобретение в качестве ссылки, если они специально не исключены или ограничены другим образом. Цитирование любого документа не является признанием того, что он является предшествующим уровнем техники для любого изобретения, раскрытого или заявленного в настоящем изобретении, или что он по отдельности или в любой комбинации с другой публикацией или публикациями описывает, предполагает или раскрывает такое изобретение. Кроме того, если любое значение или определение термина в настоящем документе противоречит любому значению или определению такого же термина в документе, включенном в качестве ссылки, значение или определение, присвоенное термину в настоящем документе, должно являться определяющим.

Хотя проиллюстрированы и описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, специалистам в данной области техники должно быть очевидно, что без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения могут быть внесены различные другие изменения и модификации. Поэтому предполагается, что прилагающаяся формула изобретения включает все такие изменения и модификации, которые входят в объем настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии:

(a) пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, содержащим кобальт соединением;

(b) прокаливание пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, и экструзия с получением экструдата; или

экструзия пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, с получением экструдата и прокаливание экструдата; и

(с) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением или получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата.

2. Способ по п.1, где способ дополнительно включает по меньшей мере один проводимый после стадии (b) и до стадии (с) цикл промежуточных стадий:

(i) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением или получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата и

(ii) прокаливание продукта.

3. Способ по п.1 или 2, где способ включает по меньшей мере одну стадию получения порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитки содержащим кобальт соединением и экструзии с получением экструдата.

4. Способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии:

(a) пропитка предварительно сформованной подложки содержащим кобальт соединением с получением пропитанной подложки;

(b) прокаливание пропитанной подложки и

(с) получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата.

5. Способ по п.4, где способ дополнительно включает по меньшей мере один проводимый после стадии (b) и до стадии (с) цикл промежуточных стадий:

(i) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением или получение порошка или гранулята из прокаленного продукта, пропитка содержащим кобальт соединением и экструзия с получением экструдата и

(ii) прокаливание продукта.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором после проведения любой одной или большего количества стадий пропитки подложки, представляющей собой порошок или гранулят, содержащим кобальт соединением проводят промежуточную стадию прокаливания до экструзии с получением экструдата.

7. Способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает следующие стадии:

(a) пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, содержащим кобальт соединением;

(b) прокаливание пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят; и

(с) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением с получением пропитанной подложки, представляющей собой порошок или гранулят, и экструзия с получением экструдата.

8. Способ по п.7, где способ дополнительно включает по меньшей мере один проводимый после стадии (b) и до стадии (с) цикл промежуточных стадий:

(i) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением и

(ii) прокаливание продукта.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ дополнительно включает прокаливание пропитанного материала подложки или экструдата, полученного на стадии (с).

10. Способ по п.4 или 5, где способ дополнительно включает проводимые после стадии (с) дополнительные стадии:

(i) прокаливание продукта и

(ii) пропитка прокаленного продукта содержащим кобальт соединением и необязательно прокаливание.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором каждая стадия пропитки, которую проводят во время осуществления способа, приводит к добавлению вплоть до 10 мас.% кобальта в пересчете на элемент, вплоть до обеспечения максимального содержания кобальта в катализаторе на подложке, составляющего 40 мас.% в пересчете на полную массу катализатора на подложке для синтеза.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором до проведения любой стадии экструзии измельченный или гранулированный материал подложки растирают с содержащим кобальт соединением.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором каждая стадия получения порошка или гранулята включает дробление и/или растирание/размол.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором порошок или гранулят, полученный на любой стадии получения порошка или гранулята, обладает медианным диаметром частиц (d_{50}), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки, использующийся на стадии (a), представляет собой материал, выбранный из следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, оксид галлия, диоксид циркония, диоксид титана, оксид магния, оксид цинка и их смеси, предпочтительно из числа следующих: диоксид титана и/или оксид

цинка.

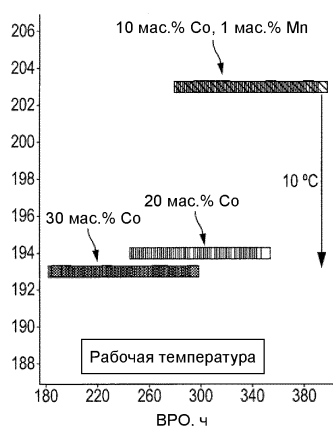
16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором полученный содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, и/или связующих.

17. Способ по п.16, в котором один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, и/или связующих вводят во время проведения одной или большего количества стадий пропитки, например во время пропитки, соответствующей стадиям (а) и/или (с).

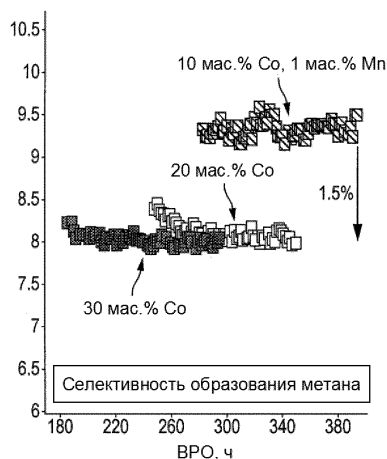
18. Способ по п.16 или 17, в котором один или большее количество промоторов выбраны из группы, включающей рутений, палладий, платину, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси.

19. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащим кобальт соединением является нитрат, ацетат или ацетилацетонат кобальта, предпочтительно нитрат кобальта, например гексагидрат нитрата кобальта.

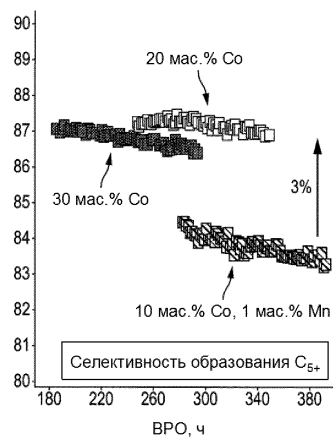
20. Способ по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий восстановление полученного содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша с получением восстановленного катализатора для синтеза Фишера-Тропша.



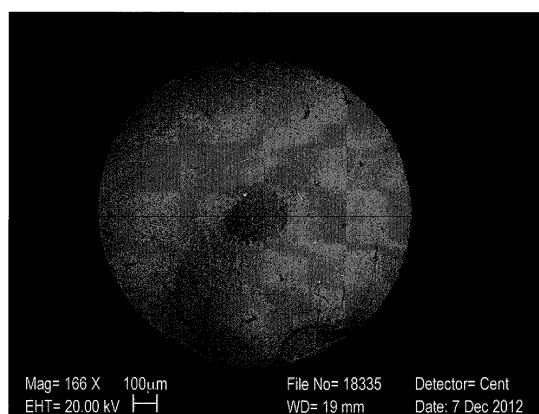
Фиг. 1



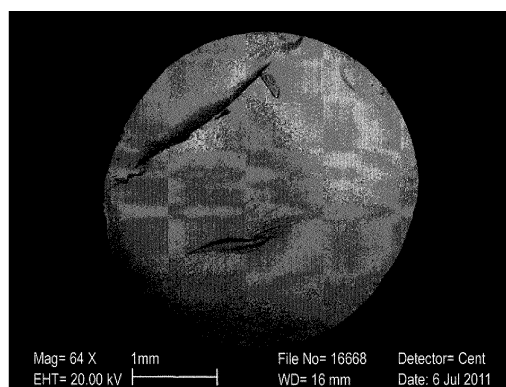
Фиг. 2



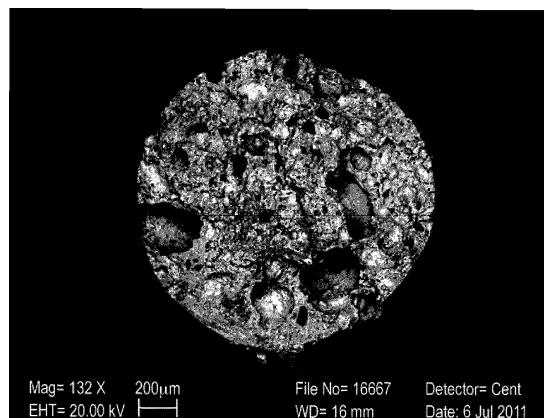
Фиг. 3



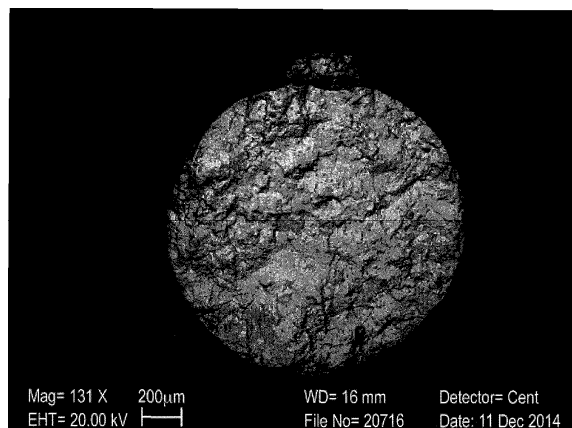
Фиг. 4



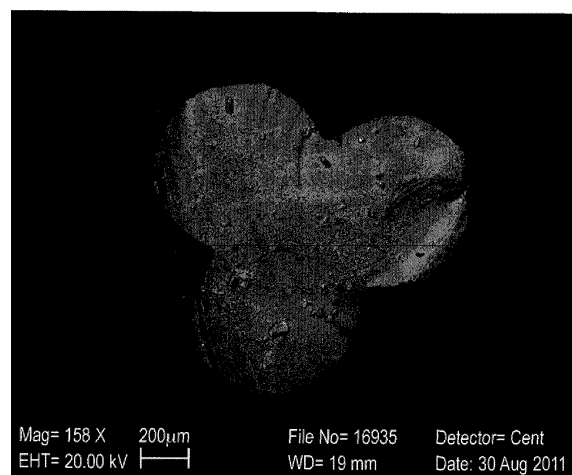
Фиг. 5



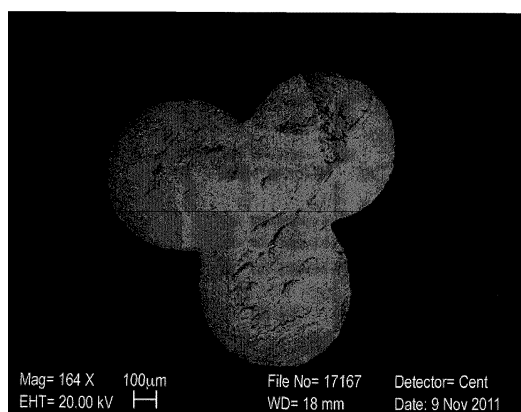
Фиг. 6



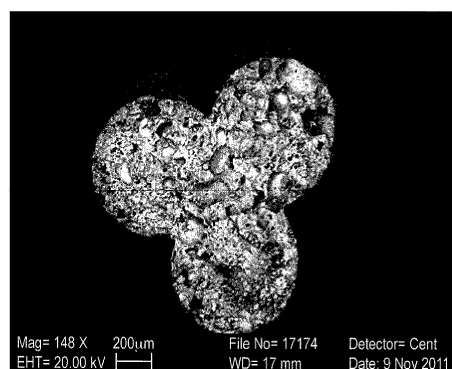
Фиг. 7



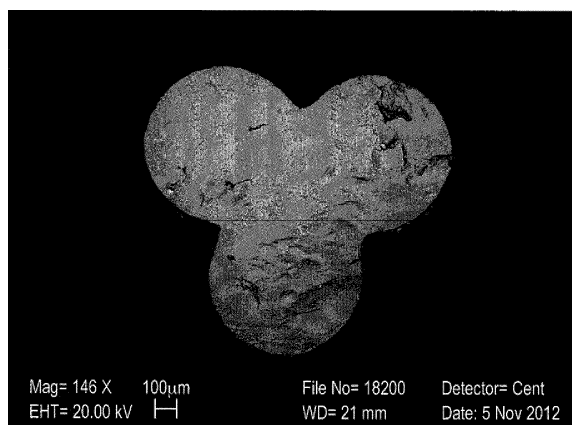
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

