

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201991840** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.02.21

(22) Дата подачи заявки
2018.02.09

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

(31) **1702251.8**

(32) **2017.02.10**

(33) **GB**

(86) **PCT/EP2018/053350**

(87) **WO 2018/146277 2018.08.16**

(71) Заявитель:
БП П.Л.К. (GB)

(72) Изобретатель:

**Охеда Пинеда Мануэль, Патерсон
Александр Джеймс (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 заявке описан удобный способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, обладающего улучшенной активностью и обеспечивающего улучшенную селективность образования углеводородов C₅₊. В заявке также описан способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает стадии (a) пропитки материала подложки i) содержащим кобальт соединением и ii) уксусной кислотой или марганцевой солью уксусной кислоты путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки; и (b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки, где материал подложки, пропитанный на стадии (a), предварительно не модифицирован источником металла, отличающегося от кобальта, и где если содержащим кобальт соединением является гидроксид кобальта, то на стадии (a) способа не используют марганцевую соль уксусной кислоты.

A1

201991840

201991840

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

5 Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения находящегося на подложке содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, способ включает одновременную модификацию материала подложки содержащим кобальт соединением и уксусной кислотой или
10 ее марганцевой солью с целью получения катализатора, обладающего улучшенной активностью и обеспечивающего улучшенную селективность образования углеводородов C_{5+} . Настоящее изобретение также относится к применению уксусной кислоты или ее соли, образованной с определенным металлом, предпочтительно ее марганцевой соли, для регулирования размера
15 кристаллитов оксида кобальта при получении содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша.

Превращение синтез-газа в углеводороды способом Фишера-Тропша известно в течение многих лет. Возрастающая важность обеспечения альтернативных источников энергии привела к возобновлению интереса к
20 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, рутений, рений и платина, по отдельности или в
25 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
30 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, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), путем приведения в соприкосновение с раствором соединения. Определенную форму содержащего кобальт соединения обычно выбирают с учетом его способности образовывать оксид кобальта (например, CoO , Co_2O_3 или Co_3O_4) после проведения

5 последующей стадии прокаливания/окисления. После получения оксида кобальта на подложке обычно необходимо проведение стадии восстановления для получения чистого металлического кобальта в качестве активного каталитического соединения. Поэтому стадию восстановления также обычно называют стадией активации.

10 Во время прокаливания оксиды кобальта образуют кристаллиты на материале подложки и показано, что характеристики таких кристаллитов, такие как степень диспергирования, размер частиц и степень восстановления оказывают воздействие на активность и селективность катализатора при его использовании в способах Фишера-Тропша. Так, например, в публикации de Jong *et al* (J. Am. Chem. Soc., 128, 2006, 3956) показано, что для обеспечения

15 оптимальной активности и селективности особенно предпочтительно, если размер частиц металлического кобальта, содержащихся в активном катализаторе, равен примерно от 6 до 8 нм.

Проводили исследования влияния модификации материала подложки или

20 материала подложки, пропитанного оксидами кобальта, на активность и селективность активного катализатора в способах Фишера-Тропша.

Ранее для воздействия на селективность и/или активность содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша использовали предварительную обработку материала подложки. Так, например, в публикации

25 Zhang *et al* (Catalysis Today, 142, 2009, 85-89) описана двустадийная процедура пропитки, включающая предварительную обработку подложки из диоксида кремния уксусной кислотой и последующую сушку на воздухе при 100°C , проводимые до пропитки подложки нитратом кобальта. Авторы отмечают являющееся результатом предварительной обработки улучшение

30 диспергирования нанесенного на подложку кобальта, что может обеспечить высокую каталитическую активность, если одновременно с этим степень восстановления частиц кобальта также является высокой. Также обнаружено являющееся результатом обработки уменьшение размера частиц оксида

кобальта, однако наименьший размер частиц, определенный с помощью рентгенография (РГГ), составлял 16 нм, существенно превышающий находящийся в оптимальном диапазоне, описанном в публикации de Jong *et al.*

В US 7163963 описана предварительная обработка подложки из оксида алюминия соединением редкоземельного элемента с целью получения 5 поверхностного слоя, находящегося между подложкой и кобальтом, добавленным на второй стадии пропитки. Показано, что это способствует образованию более крупных и более однородных кристаллитов вследствие меньшего количества кислотного поверхностного слоя, для которого также 10 показано, что он способствует последующему восстановлению.

Предварительная обработка катализатора на основе кобальта, которым пропитана подложка из диоксида кремния, также описана в публикации Liu *et al* (Catalysis Communications, 8, 2007, 773-776), где двустадийная процедура 15 пропитки включает пропитку подложки из диоксида кремния нитратом кобальта, сушку при 120°C и последующую пропитку предварительно пропитанной подложки уксусной кислотой. Авторы отмечают повышение каталитической активности катализаторов, в особенности, в проводимой в жидкой фазе реакции синтеза Фишера-Тропша, получение которых включает вторичную обработку 20 уксусной кислотой, что, как полагают, является результатом высокой степени восстановления и высокой степени диспергирования находящегося на подложке кобальта.

Сохраняется необходимость разработки удобного способа получения катализатора для синтеза Фишера-Тропша, который обеспечивает улучшенную селективность образования углеводородов C₅₊; эти углеводороды являются 25 наиболее ценными для получений композиций топлива, и/или обладает улучшенной каталитической активностью в последующих реакциях Фишера-Тропша.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что путем пропитки материала подложки содержащим кобальт соединением в комбинации с 30 уксусной кислотой или определенной солью металла с уксусной кислотой, такой как марганцевая соль уксусной кислоты, размер кристаллитов оксида кобальта, образующихся на подложке, можно успешно регулировать и получить

катализатор Фишера-Тропша, обладающий повышенной активностью и селективностью.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает стадии:

(a) пропитки материала подложки: i) содержащим кобальт соединением и ii) уксусной кислотой или марганцевой солью уксусной кислоты путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки; и

(b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки;

где материал подложки, пропитанный на стадии (a), предварительно не модифицирован источником металла, отличающегося от кобальта; и где, если содержащим кобальт соединением является гидроксид кобальта, то на стадии (a) способа не используют марганцевую соль уксусной кислоты.

Установлено, что момент времени, в который при проведении способа добавляют уксусную кислоту или марганцевую соль уксусной кислоты, является главной особенностью способа, предлагаемого в настоящем изобретении. В частности, преимущества настоящего изобретения можно обеспечить путем пропитки материала подложки содержащим кобальт соединением и уксусной кислотой или марганцевой солью уксусной кислоты путем проведения одной стадии пропитки до проведения сушки и прокаливания. Путем проводимой таким образом модификации подложки можно успешно регулировать размер находящихся на подложке кристаллитов оксида кобальта, которые образуются на материале подложки во время проведения стадии прокаливания, в отличие от случаев, в которых не используют уксусную кислоту или марганцевую соль уксусной кислоты, или в которых их используют во время предварительной или последующей обработки (т. е. в виде отдельной процедуры пропитки, проводимой до или после пропитки содержащим кобальт соединением и сушки/прокаливания).

После сушки и прокаливания предшественники металлического кобальта, обычно нитраты кобальта, разлагаются с образованием оксидов кобальта на поверхности материала подложки. Во время этой процедуры органические молекулы и побочные продукты, образующиеся при разложении предшественников металла, обычно испаряются вследствие использования

повышенных температур. Поэтому неожиданным является то, что добавление органического соединения, такого как уксусная кислота, обладает таким благоприятным воздействием на рабочие характеристики катализатора, хотя можно ожидать, что сама уксусная кислота или ацетат марганца испаряются и удаляются или термически разлагаются до такой степени, что на подложке может происходить нежелательное отложение кокса. Можно ожидать, что даже использование стадии сушки, проводимой при повышенной температуре, приведет к удалению небольших органических молекул, таких как молекулы уксусной кислоты, из материала подложки, в особенности, если сушку проводят при температурах, равных 100°C или более.

Если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическим соображениями, то можно предположить, что уксусная кислота или марганцевая соль уксусной кислоты, могут подвергаться на поверхности подложке некоторому виду диссоциативной адсорбции с образованием ацетатных фрагментов, которые оказывают влияние на протекающее одновременно развитие кристаллитов оксида кобальта. Кроме того, полагают, что подвижность и содержащего кобальт соединения, и уксусной кислоты или ее марганцевой соли на поверхности подложки, например, во время суспендирования или растворения в пропитывающем растворе, обеспечивают получение значительного преимущества наличия уксусной кислоты или ее марганцевой соли. Это отличается от случая, когда пропитку содержащим кобальт соединением и уксусной кислотой или ее марганцевой солью проводят на двух отдельных стадиях при проведении между стадиями пропитки по меньшей мере одной стадии сушки (т. е. уксусную кислоту или ее марганцевую соль наносят в ходе предварительной или последующей обработки).

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением пропитку материала подложки содержащим кобальт соединением и уксусной кислотой или ацетатом марганца проводят в одну стадию без проведения каких-либо промежуточных стадий сушки или прокаливания с целью отдельного включения разных компонентов. Поэтому в соответствии с настоящим изобретением обладающий улучшенной активностью и селективностью катализатор Фишера-Тропша можно получить путем проведения одной стадии пропитки без необходимости предварительной обработки и последующей

обработки материала подложки/пропитанного материала подложки. Таким образом, с помощью настоящего изобретения обеспечено удобное получение катализатора, обладающего улучшенной активностью и селективностью, без необходимости проведения нескольких стадий обработки, что повышает эффективность.

На стадии (а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, материал подложки пропитывают: i) содержащим кобальт соединением и ii) уксусной кислотой или марганцевой солью уксусной кислоты путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки.

Следует понимать, что материал подложки может находиться в любой форме, при условии, что он является подходящим для использования в качестве подложки для катализатора, предназначенного для синтеза Фишера-Тропша, а также при условии, что материал подложки предварительно не был пропитан источником металла, отличающегося от кобальта, который может оказывать отрицательное воздействие на рабочие характеристики активного катализатора и может препятствовать обеспечению преимуществ настоящего изобретения. Таким образом, хотя в соответствии с настоящим изобретением можно использовать материал подложки, в который предварительно был включен металлический кобальт или его предшественники, в соответствии с настоящим изобретением следует избегать проведения других обработок, обеспечивающих введение источников других металлов.

Особым преимуществом настоящего изобретения является целесообразность возможности модификации материала подложки и его превращения в катализатор для синтеза Фишера-Тропша с использованием только одной стадии пропитки с последующей стадией сушки и прокаливания. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления материал подложки, использующийся в контексте настоящего изобретения, не подвергают предварительной модификации, например, путем добавления промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, и/или связующих, или их предшественников, осуществляемой до проведения пропитки на стадии (а) способа. В особенно предпочтительных вариантах осуществления материал подложки, использующийся в контексте настоящего изобретения, не

подвергают предварительной обработке уксусной кислотой или марганцевой солью уксусной кислоты до проведения пропитки на стадии (а) способа.

Материал подложки может находиться в форме экструдата и на стадии пропитки (а) получают пропитанный экструдат до проведения стадии (b). В
5 настоящем изобретении термин "экструдат" означает материал подложки, который подвергли обработке на стадии экструзии, и поэтому он может являться сформованным. Альтернативно, материал подложки предпочтительно может находиться в виде порошка или гранулята. В настоящем изобретении термин "материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят" означает,
10 что материал подложки представляет собой сыпучие частицы или что частицы материала подложки подвергли гранулированию и/или просеиванию 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
15 для пропитки раствором содержащего кобальт соединения и уксусной кислотой или ее марганцевой солью, и последующей экструзии.

В предпочтительных вариантах осуществления материал подложки находится в форме порошка или гранулята и на стадии пропитки (а) получают находящуюся в форме порошка или гранулята пропитанную подложку, способ
20 дополнительно включает экструзию находящейся в форме порошка или гранулята пропитанной подложки с получением экструдата до проведения стадии (b).

В некоторых вариантах осуществления материал подложки находится в форме порошка или гранулята и на стадии пропитки (а) получают находящуюся
25 в форме порошка или гранулята пропитанную подложку и на стадии прокаливания (b) получают прокаленный порошок или гранулят, способ дополнительно включает экструзию прокаленного порошка или гранулята с получением экструдата.

Таким образом, следует понимать, что материал подложки, пропитанный
30 содержащим кобальт соединением и уксусной кислотой или ее марганцевой солью, можно экструдировать на любом подходящем этапе, до или после сушки и прокаливании. Существенным является лишь то, что материал подложки пропитывают и содержащим кобальт соединением, и уксусной кислотой или

ацетатом марганца путем проведения одной стадии пропитки до проведения стадий сушки и прокаливания. Кроме того, следует понимать, что материал подложки можно пропитать содержащим кобальт соединением и уксусной кислотой или ее марганцевой солью с использованием одного

5 раствора/суспензии компонентов или с использованием отдельных растворов/суспензий компонентов, которые последовательно смешивают с материалом подложки, при условии, что в промежутке не проводят стадии сушки или прокаливания.

10 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, состоящей из следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, оксид галлия, 15 диоксид циркония, диоксид титана, оксид магния, оксид цинка и их смеси. Более предпочтительно, если материал подложки выбран из числа следующих: диоксид титана и оксид цинка. Наиболее предпочтительно, если материал подложки выбран из числа следующих: диоксид титана или смеси, содержащие диоксид титана. Примером предпочтительного материала подложки, представляющего 20 собой диоксид титана, является порошкообразный диоксид титана, например, P25 Degussa.

Предпочтительные материалы подложки в основном не содержат посторонних компонентов, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на каталитическую активность системы. Таким образом, 25 предпочтительные материалы подложки обладают чистотой, составляющей не менее 95 мас.%, более предпочтительно чистотой, составляющей не менее 98 мас.%, и наиболее предпочтительно чистотой, составляющей не менее 99 мас.%. Предпочтительно, если количество примесей составляет менее 1 мас.%, более предпочтительно менее 0,50 мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,25% 30 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 проведения пропитки) 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 БЭТ-поверхность (удельная поверхность, определенная по методике Брунауэра-Эммета-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.

5 БЭТ-поверхность, 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 10 1:1984 "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" и BS7591:Part 2:1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Method of evaluation by gas adsorption. Полученные результаты можно обработать по методике БЭТ (в диапазоне давлений, составляющем 0,05-0,20 P/P₀) и по методике Баррета, Джойнера и Халенды (БДХ) (для пор, обладающих диаметром, равным 20-1000 15 Å) и получить площадь поверхности и распределение пор по размерам соответственно.

Подходящими публикациями, в которых описаны указанные выше методики обработки результатов, являются Brunauer, S, Emmett, P H, & Teller, E, 20 J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) и Barrett, E P, Joyner, LG & Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380.

Если материал подложки находится в форме порошка, то медианный диаметр частиц (d₅₀), предпочтительно равен менее 50 мкм, более предпочтительно менее 25 мкм. Если материал подложки находится в форме гранулята, то медианный диаметр частиц (d₅₀), предпочтительно равен от 300 до 25 600 мкм. Диаметр частиц (d₅₀) можно надлежащим образом определить с помощью анализатора размеров частиц (например, анализатора размеров частиц Microtrac S3500).

В настоящем изобретении термин "пропитка" или "пропитывание" означает 30 приведение материала подложки в соприкосновение с раствором содержащего кобальт соединения и уксусной кислотой или ее марганцевой солью, проводимое до сушки и для обеспечения осаждения содержащего кобальт соединения и, если это применимо, ацетата марганца. Пропитка раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения обеспечивает хорошее

диспергирование содержащего кобальт соединения на материале подложке и поэтому является предпочтительной. Это отличается от использования "твердых растворов" и суспензию, содержащих частично растворившееся содержащее 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 и объемную прочность по отношению к
5
10
15
20
25
30
раздавливанию сформованного впоследствии экструдата, чем использование твердых растворов. Однако преимущества настоящего изобретения также могут быть обеспечены в случае, если используют твердый раствор, содержащий нерастворившееся содержащее кобальт соединения.

При приведении материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, в соприкосновение с раствором содержащего кобальт соединения и уксусной кислотой или ее марганцевой солью, предпочтительно, если количество используемого раствора соответствует количеству жидкости, которое является подходящим для получения смеси, которая обладает консистенцией, подходящей для последующей обработки, например, для
5
10
15
20
25
30
формования путем экструзии. В этом случае полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, можно провести после получения экструдата..

Подходящими содержащими кобальт соединениями являются такие, которые после прокаливании может термически разлагаться с образованием оксида кобальта и которые полностью растворимы в пропитывающем растворе. Предпочтительными содержащими кобальт соединениями являются нитрат, ацетат, гидроксид или ацетилацетонат кобальта, предпочтительным является нитрат кобальта, например, гексагидрат нитрата кобальта. Предпочтительно избегать использования галогенидов, поскольку установлено, что они оказывают
5
10
15
20
25
30
вредное воздействие. В некоторых вариантах осуществления содержащим кобальт соединением не является гидроксид кобальта.

Предпочтительно, если проведение стадии пропитки (а) обеспечивает получение катализатора для синтеза, содержащего от 5 до 20 мас.% кобальта,

предпочтительно от 7,5 до 12,5 мас.% кобальта (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу катализатора на подложке для синтеза.

Предпочтительно, если на стадии (а) материал подложки пропитывают уксусной кислотой в количестве, составляющем от 0,1 до 5 мас.%,

5 предпочтительно от 0,25 до 3,5 мас.% в пересчете на массу сухого пропитанного материала подложки; или на стадии (а) материал подложки пропитывают марганцевой солью уксусной кислоты в количестве, составляющем от 0,1 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,25 до 3,5 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,2 мас.%.

10 Согласно изобретению было установлено, что особенно предпочтительной является проводимая на стадии (а) пропитка материала подложки уксусной кислотой. Добавление на этой стадии уксусной кислоты обеспечивает удобное регулирование размеров кристаллитов оксида кобальта, образующихся на материале подложки, и также установлено, что этот эффект в основном не
15 зависит от количества уксусной кислоты, добавленной к подложке. В частности, согласно изобретению неожиданно было установлено, что после обеспечения определенного содержания дополнительное увеличение содержания уксусной кислоте в материале подложки не приводит к дополнительному уменьшению размеров кристаллитов оксида кобальта. Размер кристаллитов оксида кобальта
20 скорее перестает изменяться и находится в диапазоне, для которого установлено, что он является особенно предпочтительным для обеспечения селективности и активности в реакции Фишера-Тропша после восстановления с получением активного металлического кобальта. В частности, добавление уксусной кислоты благоприятным образом приводит к образованию кристаллитов оксида кобальта, обладающих размером, близким к оптимальному, равному примерно 8 нм. Кроме
25 того, специалист в данной области техники может легко выбрать такие условия восстановления кристаллитов оксида кобальта с образованием металлического кобальта при проведении активации с получением восстановленного катализатора, что размер частиц металлического кобальта является таким же или
30 сходным с размером кристаллитов оксида кобальта до проведения восстановления.

Аналогичным образом, установлено, что добавление марганцевой соли уксусной кислоты приводит к уменьшению размеров кристаллитов оксида

кобальта до более близкого к находящемуся в оптимальном диапазоне, что благоприятным образом приводит к повышению активности и селективности образования C_{5+} . Поэтому использование марганцевой соли уксусной кислоты обеспечивает возможность оптимизации диапазона размера кристаллитов оксида кобальта с целью обеспечения благоприятных рабочих характеристик активного катализатора в способе Фишера-Тропша.

Согласно изобретению также было установлено, что в соответствии с другими вариантами осуществления настоящего изобретения для регулирования размера кристаллитов оксида кобальта можно использовать некоторые дополнительные соли металлов с уксусной кислотой. Таким образом, настоящее изобретение можно использовать для уменьшения размеров кристаллитов кобальта до размера, меньшего, чем верхнее предельное значение необходимого размера частиц (например, меньшего, чем 12 нм, предпочтительно меньшего, чем 10 нм), чтобы обеспечить такой размер кристаллитов оксида кобальта, которыми пропитан материал подложки, который находится в основном в границах необходимого диапазона размеров частиц (например, равный от 6 до 10 нм, предпочтительно от 7 до 9 нм, например, 8 нм).

В соответствии со способом, предлагаемым настоящим изобретением, пропитку материала подложки содержащим кобальт соединением и уксусной кислоты или ее марганцевой солью 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.

В предпочтительных вариантах осуществления на стадии (а) материал подложки пропитывают одним раствором или суспензией, содержащим и

содержащее кобальт соединение, и уксусную кислоту или ее марганцевую соль. Предпочтительно, если раствором или суспензией является водные раствор или суспензия.

На концентрацию содержащего кобальт соединения и уксусной кислоты
5 или ее марганцевой соли в пропитывающем растворе не налагаются специальные ограничения, однако предпочтительно, если содержащее кобальт соединение полностью растворено. Если материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят, пропитывают и затем непосредственно проводят
10 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 предназначенном для синтеза катализаторе на подложке, составляющего от 5 до 20 мас.% кобальта, предпочтительно от 7,5 до 12,5 мас.% кобальта (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу
15 предназначенного для синтеза катализатора на подложке, полученного после сушки и прокаливания. Подходящая концентрация содержащего кобальт соединения составляет, например, от 0,1 до 15 моль/л.

В соответствии с настоящим изобретением после пропитки материала подложки проводят высушивание впитавшегося раствора для обеспечения
20 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 изменения состояния окисления кобальта в содержащем кобальт
25 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 сушку проводят при температурах, предпочтительно равных от 50 до 150°C, более
30 предпочтительно от 75 до 125°C. Подходящими продолжительностями сушки являются составляющие от 5 мин до 72 ч. Предпочтительно, если сушку можно провести в сушильном шкафу или в камерной печи, например, в токе инертного газа при повышенной температуре.

Если 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. Так, 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. Так, 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 3 до 90 мин, предпочтительно в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 30 мин. Предпочтительно, если растирание можно провести 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 прокаливание пропитанного порошка или гранулята, проводя таким образом полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, прокаленный порошок или гранулят также можно дополнительно обработать с целью

5 получения смеси, которая является подходящей для экструзии. Так, 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.

10 В соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, получение катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает стадию прокаливания, проводимую на стадии (b). Следует понимать, что прокаливание необходимо для превращения содержащего кобальт соединения, которым пропитан материал подложки, в оксид кобальта. Таким образом, в

15 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.

Прокаливание можно провести по любой методике, известной

20 специалистам в данной области техники, например, в печи с псевдоожиженным слоем или во вращающейся печи при температуре, равной не ниже 250°C, предпочтительно равной от 275 до 500°C. В некоторых вариантах осуществления прокаливание можно провести в виде части объединенной процедуры, где прокаливание и восстановительную активацию катализатора для синтеза с

25 получением восстановленного катализатора для синтеза проводят в одном и том же реакторе.

Катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, полученный в соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, средств,

30 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, состоящей из

следующих: рутений, палладий, платина, 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. В предпочтительных вариантах осуществления количество одного или большего количества промоторов, содержащихся в полученном содержащем кобальт катализаторе для синтеза Фишера-Тропша, составляет от 0,1 до 3 мас.% (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

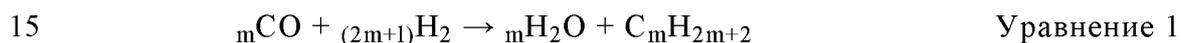
Добавление промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, или связующих можно провести на нескольких стадиях способа, предлагаемого в настоящем изобретении, при условии, что материал подложки, пропитанный на стадии (а), не содержит источник металла, отличающегося от кобальта. Предпочтительно, если промотор, средства, улучшающие диспергирование, или связующие, или их предшественники добавляют во время проведения стадии пропитки (а). Для специалиста в данной области техники должно быть очевидно, что использование марганцевой соли уксусной кислоты в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения также представляет собой методику введения промотора-металла в материал подложки. Аналогичным образом, если в соответствии с другими вариантами осуществления настоящего изобретения используют определенные дополнительные соли уксусной кислоты, это также может представлять собой методику введения промотора-металла в материал подложки.

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 полученного 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 или
5 получаемый 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 псевдооживленным слоем или в суспензионном реакторе. Восстановленные катализаторы для синтеза, полученные способом
10 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 следующим уравнением 1:



Как описано выше в настоящем изобретении, неожиданно установлено, что способом, предлагаемым в настоящем изобретении, можно получить особенно активный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, обеспечивающий высокую селективность образования углеводородов C₅₊. Кроме того,
20 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.

25 Таким образом, другим объектом настоящего изобретения также является способ превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в углеводороды, этот способ включает введение смеси водорода и монооксида углерода во взаимодействие с содержащим кобальт катализатором на подложке
30 для синтеза Фишера-Тропша, определенным выше в настоящем изобретении.

Предпочтительно, если при проведении описанной выше реакции Фишера-Тропша отношение объема водорода к объему монооксида углерода (H₂: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, вода, 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 содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, определенного в настоящем изобретении, для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию углеводородов C₅₊ и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

Еще одним объектом настоящего изобретения является применение уксусной кислоты или соли уксусной кислоты с металлом для регулирования размера кристаллитов оксида кобальта при получении содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где металл выбран из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси; предпочтительно, если металл выбран из числа следующих: марганец, рутений, рений и платина, более предпочтительно, если металлом является марганец.

Следует понимать, что, если в настоящем изобретении используют соли уксусной кислоты с металлами, отличающиеся от марганцевых солей уксусной кислоты, то способы получения и основные характеристики содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, будут являться в основном такими, как описанные выше в настоящем изобретении для случая использования марганцевых солей уксусной кислоты.

Еще одним объектом настоящего изобретения является способ селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию

углеводородов C_{5+} и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша, указанный способ включает стадию добавления содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша, определенного выше в настоящем изобретении, при проведении способа Фишера-Тропша.

5 Еще одним объектом настоящего изобретения является способ регулирования размера кристаллитов оксида кобальта при получении содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает стадию добавления уксусной кислоты или соли уксусной кислоты с металлом во время проведения пропитки материала

10 содержащим кобальт соединением, где металл выбран из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси; предпочтительно, если металл выбран из числа следующих: марганец, рутений, рений и платина, более предпочтительно, если металлом является

15 марганец.

 Настоящее изобретение дополнительно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры, которые являются лишь иллюстративными. В примерах степень превращения CO определена, как $(\text{количество молей использовавшегося CO})/(\text{количество молей содержащей CO загрузки}) \times 100$, и селективность по

20 углероду определена, как $(\text{количество молей CO, соответствующее определенному продукту})/\text{количество молей вступившего в превращение CO} \times 100$. Если не указано иное, температуры, указанные в примерах являются рабочими температурами, а не температурами катализатора/слоя. Если не

 указано иное, давления, указанные в примерах, являются абсолютными

25 давлениями.

Пример 1

 Получение катализатора – с использованием марганцевой соли уксусной кислоты

 55,6 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и разные количества $Mn(OAc)_2$ (см. таблицу 1)

30 перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 100 г порошкообразного TiO_2 P25 и перемешивали и получали однородную смесь. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ использовали в таком количестве, чтобы обеспечить количество элементарного Co, нанесенного на TiO_2 ,

составляющее 10 мас.%. Полученную пасту/густую массу экструдировали и получали экструдированные пеллеты и затем сушили и прокачивали при 300°C.

Таблица 1

Содержание Mn	1 мас.%	1,5 мас.%	2 мас.%	3 мас.%	5 мас.%	10 мас.%
Масса Mn(OAc) ₂	5,4 г	8,1 г	10,8 г	16,2 г	27,0 г	54,0 г

5 Пример 2

Получение катализатора – с использованием уксусной кислоты

14,82 г Co(NO₃)₂·6H₂O и разные количества уксусной кислоты (см. таблицу 2) перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 27 г порошкообразного TiO₂ P25 и перемешивали и получали однородную смесь. Co(NO₃)₂·6H₂O использовали в таком количестве, чтобы обеспечить количество элементарного Co, нанесенного на TiO₂, составляющее 10 мас.%. Полученную пасту/густую массу экструдировали и получали экструдированные пеллеты и затем сушили и прокачивали при 300°C.

Таблица 2

Содержание AcOH	0,5 мас.%	1 мас.%	2 мас.%	3 мас.%
Масса AcOH	0,656 г	1,310 г	2,620 г	3,930 г

15

Сравнительный пример 1

Получение катализатора – без использования уксусной кислоты или ацетата марганца

14,8 г Co(NO₃)₂·6H₂O перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 27 г порошкообразного TiO₂ P25 и перемешивали и получали однородную смесь. Co(NO₃)₂·6H₂O использовали в таком количестве, чтобы обеспечить количество элементарного Co, нанесенного на TiO₂, составляющее 10 мас.%. Полученную пасту/густую массу экструдировали и получали экструдированные пеллеты и затем сушили и прокачивали при 300°C.

25

Сравнительный пример 2

Получение катализатора – без использования уксусной кислоты или ацетата марганца

14,82 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,98 г $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 27 г порошкообразного TiO_2 P25 и перемешивали и получали однородную смесь. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использовали в таком количестве, чтобы обеспечить количество элементарного Co, нанесенного на TiO_2 , составляющее 10 мас.%. Полученную пасту/густую массу экструдировали и получали экструдированные pellets и затем сушили и прокачивали при 300°C .

Пример 3

Получение катализатора – с использованием нитрата Mn и уксусной кислоты

Проводили методику, описанную в сравнительном примере 2, за исключением того, что вместе с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ добавляли 0,656 г уксусной кислоты.

Сравнительный пример 3

Получение катализатора – с использованием ацетата марганца (последовательная пропитка)

5,93 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 10,7 г порошкообразного TiO_2 P25 и перемешивали и получали однородную смесь. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использовали в таком количестве, чтобы обеспечить количество элементарного Co, нанесенного на TiO_2 , составляющее 10 мас.%. Полученную пасту/густую массу экструдировали и получали экструдированные pellets и затем сушили и прокачивали при 300°C . Полученный катализатор Co/TiO_2 пропитывали с помощью 0,54 г $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, чтобы обеспечить количество Mn, нанесенного на TiO_2 , составляющее 1 мас.%, затем сушили и прокачивали и получали последовательно пропитанный катализатор CoMn/TiO_2 .

Пример 4

Влияние $Mn(OAc)_2$ и уксусной кислоты на размер частиц Co_3O_4

Катализаторы, полученные по описанным выше методикам, анализировали с помощью рентгенография и получали значения среднего размера кристаллитов Co_3O_4 , находящихся на подложке из TiO_2 .

В таблице 3 приведены размеры кристаллитов для катализаторов, полученных по методикам, описанным в примерах 1-3 и сравнительных примерах 1-3.

Таблица 3

Пример	Катализатор - 10 мас.% Co на TiO_2 , полученный с использованием:	Средний размер Co_3O_4 (нм)
E1	1 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$)	8,1
	1,5 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$)	5,7
	2 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$)	4,9
	3 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$)	3,4
	5 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$)	2,3
	10 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$)	2,8
E2	0,5 мас.% уксусной кислоты	8,9
	1 мас.% уксусной кислоты	7,3
	2 мас.% уксусной кислоты	8,3
	3 мас.% уксусной кислоты	8,4
CE1	НП*	10,7
CE2	1 мас.% Mn ($Mn(NO_3)_2$)	12,1
E3	1 мас.% Mn ($Mn(NO_3)_2$) + AcOH	7,8
CE3	1 мас.% Mn ($Mn(OAc)_2$) (последовательная пропитка)	20,9

10

*НП - неприменимо

Из представленных в таблице 3 результатов видно, что размер кристаллитов Co_3O_4 можно регулировать путем добавления во время получения катализатора уксусной кислоты или ее марганцевой соли. Хотя добавление ацетата Mn обеспечивает получение обладающих оптимальным размером (~8 нм) кристаллитов при содержании, составляющем 1%, и уменьшение размера при увеличении содержания ацетата Mn, установлено, что добавление уксусной кислоты обеспечивает получение кристаллитов, обладающих оптимальным размером, равным примерно 8 нм, при использовании любого содержания, превышающего 0,5%.

20

Добавление уксусной кислоты, и ацетата Mn обеспечивает улучшение по сравнению с результатами, полученными в сравнительном примере 1, в котором использовали только нитрат кобальта и не добавляли ни уксусной кислоты, ни ацетата марганца. В сравнительном примере 2 показано, что использование нитрата Mn вместо ацетата не обеспечивает такого же благоприятного уменьшения размера кристаллитов. Однако в примере 3 явно показано, что при добавлении к нитрату Mn уксусной кислоты получают кристаллиты, обладающие размером, равным примерно 8 нм.

В сравнительном примере 3 показано, что преимущество настоящего изобретения невозможно обеспечить при последующей пропитки ацетатом Mn высушенного и прокаленного катализатора Co/TiO₂, который затем сушат и прокаливают.

Пример 5

Общая методика проведения реакций Фишера-Тропша

10 мл Катализатора помещали в микрореактор и восстанавливали в потоке H₂ (15 ч, 300°C, 100% H₂, 0,1 МПа). Подаваемый газ заменяли на смесь водорода и монооксида углерода (H₂/CO = 1,8), содержащую 18 об.% азота, и давление поддерживали равным 4,3 МПа. Температуру повышали до 195°C и поддерживали в течение всей реакции Фишера-Тропша.

20 Пример 6

Влияние Mn(OAc)₂ и уксусной кислоты на протекание реакций Фишера-Тропша

Катализаторы, полученные в соответствии с примером 1 с использованием 9,88 г Co(NO₃)₂·6H₂O, 21,4 г порошкообразного TiO₂ P25 и разных количеств Mn(OAc)₂ (0,09 г – 0,1 мас.% Mn; 0,22 г – 0,25 мас.% Mn; 0,45 г – 0,5 мас.% Mn; 0,89 г – 1 мас.% Mn; 1,79 г – 2 мас.% Mn), использовали для синтеза Фишера-Тропша, проводимого в соответствии с примером 5. Результаты приведены в таблице 4.

Получали результаты для степени превращения CO, селективности образования CH₄, селективности образования C₅₊ и производительности при получении C₅₊ и результаты, полученные в приведенных выше примерах, приведены в представленной ниже таблице 4. Образцы выходящих газов

отбирали и анализировали в реальном масштабе времени с помощью масс-спектрометрии. Селективность образования C_{5+} определяли по разнице с учетом количества компонентов C_1-C_4 , содержащихся в газовой фазе. Селективность образования CH_4 определяли по разнице с учетом количества компонентов C_{2+} , содержащихся в газовой фазе.. Производительность катализатора определяли, как выраженную в граммах массу продуктов, образующихся при использовании катализатора, в пересчете на 1 л уплотненного катализатора при проведении реакции в течение 1 ч. Значения, полученные для степени превращения CO, селективности образования CH_4 и селективности образования C_{5+} являются средними значениями, полученными при установившемся режиме.

Таблица 4.

Катализатор - 10 мас.% Co на TiO_2 , полученный с использованием:	ЧОСГ ($ч^{-1}$)	Степень превращения CO (%)	Селективность образования CH_4 (%)	Селективность образования C_{5+} (%)	Производительность при получении CH_4 (г/ч/л)	Производительность при получении C_{5+} (г/ч/л)	Отношение производительностей при получении C_{5+}/CH_4
0,1 мас.% Mn	690	34,7	16,2	75,4	9,2	42,9	4,66
0,25 мас.% Mn	697	42,7	14,6	78,2	10,3	55,1	5,35
0,5 мас.% Mn	725	50,8	13,6	79,9	11,6	68,3	5,89
1 мас.% Mn	682	56,3	12,2	81,3	11,1	74,0	6,67
2 мас.% Mn	691	54,1	12,0	78,4	10,3	68,1	6,61

ЧОСГ - часовая объемная скорость газа

Из представленных в таблице 4 результатов видно, что при постоянных температуре и давлении активность катализатора $CoMn/TiO_2$ повышается при увеличении содержания ацетата Mn и достигает максимальной при содержании ацетата Mn, составляющем 1 мас.%, что соответствует содержанию, для которого показано, что оно обеспечивает размер кристаллитов Co_3O_4 , равный примерно 8 нм. Принципиальным является тот факт, что увеличение содержания ацетата Mn также приводит к увеличению отношения производительностей при получении C_{5+}/CH_4 , при этом максимальное значение также обеспечено при содержании ацетата Mn, составляющем 1 мас.%.

Кроме того, в приведенной ниже таблице 5 показано влияние на производительность при превращении CO в пересчете на 1 г катализатора для случаев одновременной пропитки ацетатом Mn (как в примере 1), последовательной пропитки ацетатом Mn (как в сравнительном примере 3) и без

пропитки ацетатом Mn (как в сравнительном примере 1). Производительность при превращении определена, как количество миллимолей CO, вступившего в превращение в течение 1 ч, в пересчете на 1 г катализатора.

5 Результаты, представленные в таблице 5, дополнительно показывают, что преимущества настоящего изобретения невозможно обеспечить при проведении последовательной пропитки.

Таблица 5.

Содержание (мас.%)	Пропитка	ЧОСГ (ч ⁻¹)	Производительность при превращении (ммоль/ч/г)
0%	НП	1550	3,2
1 мас.% Mn	Одновременная (вместе с пропиткой кобальтом)	1500	5,0
1 мас.% Mn	Последовательная (после пропитки кобальтом)	710	3,8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

- 5 (a) пропитки материала подложки: i) содержащим кобальт соединением и ii) уксусной кислотой или марганцевой солью уксусной кислоты путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки; и
(b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки;
10 где материал подложки, пропитанный на стадии (a), предварительно не модифицирован источником металла, отличающегося от кобальта; и где, если содержащим кобальт соединением является гидроксид кобальта, то на стадии (a) способа не используют марганцевую соль уксусной кислоты.

- 15 2. Способ по п. 1, в котором материал подложки находится в форме порошка или гранулята и на стадии пропитки (a) получают находящуюся в форме порошка или гранулята пропитанную подложку, способ дополнительно включает экструзию находящейся в форме порошка или гранулята пропитанной подложки с получением экструдата до проведения стадии (b).

- 20 3. Способ по п. 1, в котором материал подложки находится в форме порошка или гранулята и на стадии пропитки (a) получают находящуюся в форме порошка или гранулята пропитанную подложку и на стадии прокаливания (b) получают прокаленный порошок или гранулят, способ дополнительно включает экструзию прокаленного порошка или гранулята с получением
25 экструдата.

4. Способ по п. 2 или 3, в котором материал подложки находится в форме порошка, обладающего медианным диаметром частиц (d_{50}), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм; или в котором материал подложки
30 находится в форме гранулята, обладающего медианным диаметром частиц (d_{50}), равным от 300 до 600 мкм.

5. Способ по п. 1, в котором материал подложки находится в форме экструдата и на стадии пропитки (а) получают пропитанный экструдат до проведения стадии (b).

5 6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки пропитывают раствором или суспензией, содержащей i) содержащее кобальт соединение и ii) уксусную кислоту или марганцевую соль уксусной кислоты.

10 7. Способ по п. 6, в котором раствором или суспензией является водный раствор или суспензия.

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

20 9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии (а) материал подложки пропитывают уксусной кислотой в количестве, составляющем от 0,1 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,25 до 3,5 мас.% в пересчете на массу сухого пропитанного материала подложки; или в котором на стадии (а) материал подложки пропитывают марганцевой солью уксусной кислоты в количестве, составляющем от 0,1 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,25 до 3,5 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,2 мас.%.

30 10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором стадия пропитки (а) обеспечивает получение катализатора для синтеза, содержащего от 5 до 20 мас.% кобальта, предпочтительно от 7,5 до 12,5 мас.% кобальта, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки, пропитанный на стадии (а), включает любой материал, выбранный из числа следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, оксид галлия, диоксид циркония, диоксид титана, оксид магния, оксид цинка и их смеси, предпочтительными являются диоксид титана или смеси, содержащие диоксид титана.

12. 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.

13. Способ по п. 12, в котором один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, и/или связующих, или их предшественников добавляют во время проведения стадии (а).

14. Способ по п. 12 или п. 13, в котором полученный содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, выбранных из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси; предпочтительно, если промотором является марганец.

15. Способ по п. 14, в котором один или большее количество промоторов содержатся в полученном содержащем кобальт катализаторе для синтеза Фишера-Тропша в количестве, составляющем от 0,1 до 3 мас.%, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии (b) прокаливание проводят при температуре, равной не менее 250°C, предпочтительно равной от 275 до 500°C.

17. 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,.

5

18. Содержащий кобальт катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, полученный или получаемый способом по любому из п.п. 1-17.

19. Способ превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в углеводороды, этот способ включает введение смеси водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, во взаимодействие с содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша по п. 18.

20. Применение предназначенного для синтеза Фишера-Тропша содержащего кобальт катализатора по п. 18 для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию углеводородов C_{5+} и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

21. Применение уксусной кислоты или соли металла с уксусной кислотой для регулирования размера кристаллитов оксида кобальта при получении содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где металл выбран из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси; предпочтительно где металл выбран из числа следующих: марганец, рутений, рений и платина, более предпочтительно, если металлом является марганец.

22. Способ повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию углеводородов C_{5+} и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша, указанный способ включает стадию добавления предназначенного для синтеза Фишера-Тропша содержащего кобальт катализатора по п. 18 при проведении способа Фишера-Тропша.

30

23. Способ регулирования размера кристаллитов оксида кобальта при получении содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает проводимую во время пропитки материала подложки содержащим кобальт соединением стадию добавления уксусной кислоты или соли металла с уксусной кислотой, где металл выбран из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси; предпочтительно где металл выбран из числа следующих: марганец, рутений, рений и платина, более предпочтительно, если металлом является марганец.