

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041101**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.13

(21) Номер заявки
201791288

(22) Дата подачи заявки
2015.12.02

(51) Int. Cl. **B01J 37/18** (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ФИШЕРА-ТРОПША, ПРОВОДИМЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ВОССТАНОВЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

(31) **14197770.2**

(32) **2014.12.12**

(33) **EP**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/EP2015/078417**

(87) **WO 2016/091693 2016.06.16**

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

(72) Изобретатель:
**Фергюсон Юэн, Кравец Пьётр,
Охеда-Пинеда Мануэль, Патерсон
Александр, Уэллс Маттью 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)**

(56) **US-A1-2011054048
WO-A1-9717137
US-A-5258411
US-A-5168091
US-A-4738948**

(57) В изобретении описан способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, где водород и монооксид углерода содержатся в сырье в объемном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1, способ включает стадию введения во взаимодействие сырья с катализатором, содержащим диоксид титана и кобальт, при повышенной температуре и при атмосферном или повышенном давлении, где катализатор первоначально содержит от 30 до 95% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта.

B1

041101

**041101
B1**

Настоящее изобретение относится к способам Фишера-Тропша (ФТ), предназначенным для превращения сырья, содержащего смесь монооксида углерода и водорода (например, газа для химического синтеза (синтез-газа)), в углеводороды над катализатором на основе кобальта, содержащим подложку из диоксида титана, к предназначенным для этого катализаторам и к применению указанных катализаторов.

В известных способах ФТ обычно используют стабильную каталитическую композицию, содержащую оксидное соединение кобальта, такое как оксид кобальта(II)-дикообальта(III) (также известное, как оксид кобальта или оксид кобальта(II, III), т.е. Co_3O_4), которое может находиться на подложке из диоксида титана, и используют стадию восстановления для активации катализатора путем восстановления оксида кобальта(II, III) с получением элементарного (или металлического) кобальта (Co^0), который, как известно, является каталитически активным. Таким образом, предполагали, что для повышения активности полученного катализатора необходимо восстановить как можно большее количество содержащегося кобальта, другими словами, обеспечить степень восстановления кобальта, как можно более близкую к составляющей 100%. См. публикацию Batholomew et al., *Journal of Catalysis* 128, 231-247 (1991). В US 7851404 раскрыт способ ФТ, в котором используют восстановленный катализатор на основе кобальта, содержащий подложку из диоксида титана. Сохраняется постоянная необходимость улучшения или поддержания характеристик таких катализаторов ФТ, в особенности их активности, т.е. обеспечения более высокой степени превращения синтез-газа в углеводороды при использовании такой же температуры (или такой же степени превращения при более низких температурах) и обеспечения более подходящей селективности, такой как селективность получения углеводородов, содержащих не менее 5 атомов углерода (C_{5+}), или селективность, исключающая образование метана, в особенности при осуществлении всего способа при условиях, требующих меньших затрат энергии (например, при более низкой температуре или при меньшей продолжительности проведения способа). Согласно изобретению неожиданно было установлено, что в способе ФТ можно использовать ограниченную степень восстановления катализатора на основе кобальта на подложке из диоксида титана, т.е. восстановление проводят до более низкой степени (соответствует степени восстановления катализатора, когда на него затем воздействует сырье), и при этом обеспечить по меньшей мере приемлемую или даже повышенную активность катализатора и селективность образования соединений C_{5+} .

Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, где водород и монооксид углерода содержатся в сырье в объемном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1, способ включает стадию введения во взаимодействие сырья с катализатором, содержащим диоксид титана и кобальт, при повышенной температуре и при атмосферном или повышенном давлении, где катализатор первоначально содержит от 30 до 95% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта. Предпочтительно, если этот объект может включать стадию предварительной обработки каталитической композиции, содержащей подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта (например, оксид кобальта) или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, путем восстановления с получением указанного выше катализатора.

Предпочтительно, если в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, катализатор первоначально содержит от 35 до 90% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта, предпочтительно от 40 до 85% (или 50 до 85%) металлического кобальта в пересчете на массу кобальта, например, от 70 до 80% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта.

При использовании в настоящем изобретении общий термин "кобальт" включает кобальт в виде металлического (элементарного) кобальта или в виде части соединения кобальта (т.е. относится к полному количеству содержащегося кобальта), так, например, если катализатор называется "содержащим кобальт", то это означает, что катализатор содержит металлический/элементарный кобальт и/или по меньшей мере одно соединение кобальта. Соответственно, масса кобальта включает полную массу содержащихся атомов и ионов кобальта, т.е. без учета других ионов, содержащихся в любых соединениях кобальта. При использовании в настоящем изобретении более конкретные термины "металлический кобальт" или "элементарный кобальт" означают кобальт, находящийся в состоянии окисления, равном нулю, т.е. Co^0 .

Выраженное в процентах количество металлического кобальта в пересчете на массу кобальта, содержащегося в катализаторе, предлагаемом в настоящем изобретении (в настоящем изобретении равнозначно степени восстановления), относится к катализатору в первоначальном состоянии, т.е. в момент запуска способа, т.е. в момент времени, в который катализатор впервые вводят во взаимодействие с сырьем. Соответственно, выраженное в процентах количество металлического кобальта в пересчете на массу кобальта относится к катализатору непосредственно перед добавлением сырья к катализатору и/или в основном в момент добавления сырья к катализатору для получения углеводородов, или дополнительно или альтернативно оно может означать степень восстановления, обеспеченную при проведении стадии восстановления, в особенности, если такую стадию восстановления проводят *in situ*. Таким образом, в частности, следует понимать, что воздействие самого сырья на катализатор при повышенной температуре может дополнительно изменять степень восстановления, например, до степени, находящейся за пределами заявленного диапазона, например, до полного восстановления. Однако установлено, что даже

если дополнительное восстановление катализатора происходит при воздействии сырья или после него, то преимущества настоящего изобретения сохраняются и, соответственно, этот случай явно входит в объем настоящего изобретения.

Катализатор, применяющийся в настоящем изобретении, можно получить путем предварительной обработки каталитической композиции, содержащей подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, восстановительным реагентом. Соответственно, можно использовать стадию предварительной обработки или восстановления и получить необходимую степень восстановления, т.е. провести восстановление катализатора. В настоящем изобретении на эту предварительную обработку не налагаются специальные ограничения.

Предпочтительно, если можно использовать стадию предварительной обработки, которая может представлять собой восстановление газом, т.е. с использованием потока восстановительного газа. Если используют поток восстановительного газа, то предпочтительно, если он содержит не менее 25 об.% восстановительного газа, предпочтительно не менее 50 об.% восстановительного газа, более предпочтительно не менее 75 об.% восстановительного газа, еще более предпочтительно не менее 90 об.% восстановительного газа, еще более предпочтительно не менее 95 об.% восстановительного газа и еще более предпочтительно, если он практически полностью состоит из восстановительного газа. Любая оставшаяся часть может содержать или представлять собой инертные разбавители, такие как аргон, гелий, азот и/или водяной пар, или содержащиеся в незначительных количествах компоненты, такие как углеводороды (например, метан) или диоксид углерода. Предпочтительно, если указанным выше восстановительным газом может являться монооксид углерода или водород.

Поскольку такие газы легко доступны там, где проводят способы с использованием сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, предпочтительно, если катализатор можно предварительно обработать с использованием восстановительных газов, таких как газ, содержащий молекулярный водород (газообразный водород), и/или газ, содержащий монооксид углерода (газообразный монооксид углерода). Если используют водород, то для предотвращения преждевременного запуска реакции и получения обладающего плохими рабочими характеристиками катализатора предпочтительно, если поток восстановительного газа содержит менее 10% монооксида углерода (в пересчете на объем водорода и монооксида углерода). Аналогичным образом, если используют монооксид углерода, то предпочтительно, если поток восстановительного газа содержит менее 10% водорода (в пересчете на объем водорода и монооксида углерода). Для исключения каких-либо сомнений отметим, что верхнее предельное значение для количества водорода, которое может содержаться в потоке восстановительного газа, приведено в настоящем изобретении в пересчете только на объем монооксида углерода, содержащегося в газовом потоке, а не в пересчете на суммарный объем монооксида углерода и любых инертных разбавителей или других компонентов. Соответственно, верхнее предельное значение для количества монооксида углерода, которое может содержаться в восстановительном газе, приведено в настоящем изобретении в пересчете только на объем молекулярного водорода, содержащегося в газовом потоке, а не в пересчете на суммарный объем водорода и любых инертных разбавителей или других компонентов.

Предпочтительно, если стадию предварительной обработки можно проводить при температуре, равной от 100 до 500°C, предпочтительно равной от 200 до 350°C, и/или при любом необходимом давлении, например равном от 10 до 5500 кПа, предпочтительно равном от 20 до 3000 кПа, более предпочтительно равном от 50 до 1000 кПа, и еще более предпочтительно равном от 100 до 800 кПа. Предпочтительно, если во время проведения этой стадии восстановительный газ (т.е. содержащий водород или являющийся водородом) пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне, составляющем от 100 до 10000 ч⁻¹, предпочтительно от 250 до 5000 ч⁻¹, например, составляющем от 250 до 3000 ч⁻¹, и более предпочтительно от 250 до 2000 ч⁻¹, например, при 1000 ч⁻¹. При использовании в настоящем изобретении, если не указано иное, ЧОСГ означает часовую объемную скорость газа, отношение объемов газов, преобразованных с учетом стандартных температуры и давления, к объему слоя катализатора.

Для эффективного обеспечения необходимого содержания металлического кобальта в катализаторе предпочтительно, если стадию предварительной обработки для восстановления катализатора проводят при температуре, равной от 200 до 300°C, предпочтительно равной от 220 до 280°C, более предпочтительно равной от 230 до 250°C. Предпочтительно (но не исключительно), если для восстановления катализатора эти диапазоны температур используют в комбинации с использованием монооксида углерода и/или водорода. Предполагают, что при использовании этих диапазонов температур легче регулировать степень восстановления. При использовании в настоящем изобретении температуры могут означать температуры сырья, температуры, образовавшиеся при воздействии внешнего источника нагрева, и/или температуры слоя катализатора.

Определенная продолжительность проведения стадии предварительной обработки важна лишь для обеспечения необходимой степени восстановления. Типичные значения продолжительности проведения стадии предварительной обработки, которые можно использовать в комбинации с любыми указанными выше диапазонами температур, включают составляющие от 0,1 до 100 ч, предпочтительно составляющие

от 1 до 50 ч, более предпочтительно составляющие от 5 до 35 ч, еще более предпочтительно составляющие от 7 до 20 ч и еще более предпочтительно составляющие от 10 до 15 ч.

Для удобства предпочтительно, если стадию предварительной обработки можно провести в том же реакторе, который используют для последующего превращения синтез-газа в углеводороды ("in situ"), чтобы уменьшить продолжительность и объем работ, необходимые для загрузки и выгрузки катализаторов. Восстановление, проводимое in situ, также устраняет необходимость проведения каких-либо стадий, необходимых для того, чтобы степень восстановления, обеспечиваемая во время проведения стадии предварительной обработки, сохранялась, когда начинается превращение синтез-газа в углеводороды. Однако стадию предварительной обработки также можно провести в другом положении, не находящемся в реакторе ФТ ("ex situ").

При использовании в настоящем изобретении степень восстановления можно определить с использованием методики термопрограммируемого восстановления (ТПВ). ТПВ является методикой, предназначенной для характеристики твердых материалов, в которой катализатор (например, оксид кобальта(II, III)) обрабатывают путем программируемого повышения температуры, в то время как над образцом пропускают восстановительный газ. Выходящий газ можно исследовать с использованием детектора теплопроводности (ДТП) или с помощью масс-спектрометра (МС) и определить уменьшение концентрации восстановительного газа или количество других выделяющихся веществ, таких как вода.

В настоящем изобретении для определения степени восстановления получают набор результатов для стандартного образца путем сушки образца и проведения методики ТПВ вплоть до обеспечения 100% восстановления атомов кобальта, содержащихся в катализаторе (например, соответствует 100% восстановлению CO_3O_4 с получением Co^0). Таким образом, результаты для стандартного образца можно получить in situ (т.е. в установке для проведения ТПВ) путем проводимой сначала стадии сушки образца, включающей обработку образца аргоном при ЧОСГ, равной 1800 ч^{-1} , линейного повышения температуры от 20 до 120°C со скоростью, равной $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, последующего выдерживания при 120°C в течение 15 мин и последующего охлаждения до 20°C , проводимого также в атмосфере аргона. Саму методику ТПВ можно провести с использованием 4% H_2 (в аргоне) при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), равной 3800 ч^{-1} , и линейного повышения температуры от 20 до 800°C со скоростью, равной $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Результаты для образца обычно получают путем проведения стадии сушки, как описано выше, последующего проведения необходимой стадии восстановления (например, в течение 10 ч с использованием 100% водорода при $240, 260, 280$ или 300°C и при ЧОСГ, равной 1800 ч^{-1}) и последующего проведения ТПВ до обеспечения 100% восстановления. Таким образом, результаты для образца можно получить in situ (т.е. в установке для проведения ТПВ) путем проводимой сначала стадии сушки образца, включающей обработку образца аргоном при ЧОСГ, равной 1800 ч^{-1} , линейного повышения температуры от 20 до 120°C со скоростью, равной $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, последующего выдерживания при 120°C в течение 15 мин и последующего охлаждения до 20°C , проводимого также в атмосфере аргона. Для проведения самой стадии восстановления можно использовать 100% H_2 также при ЧОСГ, равной 1800 ч^{-1} , и при линейном повышении температуры от 20 до 150°C со скоростью, равной $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующим медленным линейным повышением температуры от 150°C до необходимой температуры проведения восстановления со скоростью, равной $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и последующим выдерживанием при необходимой температуре в течение 10 ч и охлаждением до 20°C в атмосфере аргона. Затем проводят саму методику ТПВ так, как это описано выше. С использованием ДТП можно получить зависимость теплопроводности от температуры, где значение теплопроводности при полном восстановлении приближается к значению, соответствующему базовой линии. Сравнение площади под кривой, полученной с помощью ДТП (относительно базовой линии), для образца, обработанного по методике ТПВ, и соответствующей площади под кривой для стандартного образца, обработанного по методике ТПВ, позволяет рассчитать относительное количество водорода, израсходованного во время проведения предварительного восстановления, путем сопоставления данных для образца и стандартного образца. На практике расчет включает вычитание интегрированной площади под кривой, полученной с помощью ДТП для образца, из площади под кривой, полученной с помощью ДТП для стандартного образца, и выражения полученного значения в процентах от интегрированной площади под кривой для стандартного образца. При представлении в виде уравнения это означает:

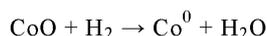
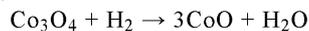
$$\text{Израсход-ый } \text{H}_2, \% = 100 \times \frac{\left[\begin{array}{l} \text{площадь под кривой для} \\ \text{стандартного образца, обработанного} \\ \text{по методике ТПВ} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{площадь под кривой для} \\ \text{образца, обработанного по} \\ \text{методике ТПВ} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{площадь под кривой для стандартного образца, обработанного по методике} \\ \text{ТПВ} \end{array} \right]}$$

Уравнение 1: Методика расчета относительного количества израсходованного водорода с использованием результатов, полученных по методике ТПВ

ТПВ представляет собой предпочтительную методику, используемую для определения степени восстановления, поскольку технические измерения образца проводят после проведения стадии восстановления. Соответственно, если рассчитано выраженное в % количество израсходованного H_2 , то полученные результаты применимы даже в том случае, если используют другой восстановительный газ (например, монооксид углерода), необходимо лишь выразить его количество в виде количества, эквивалентного выраженному в % количеству израсходованного H_2 , и обеспечить возможность использования

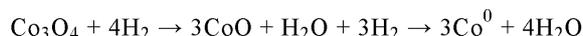
стехиометрии восстановления водородом, т.е. выраженного в процентах количества атомов кобальта, содержащихся в виде Co^0 . Эта методика является предпочтительной, поскольку только определенное выраженное в % количества израсходованного H_2 для разных катализаторов может соответствовать разным относительным количествам Co^0 , однако считается, что частицы Co^0 являются каталитически активными, поэтому в контексте настоящего изобретения предпочтительно определить фактическое количество Co^0 , образовавшегося при восстановлении.

Полное восстановление оксида кобальта (Co_3O_4) представляет собой двухстадийную реакцию (сначала восстановление с получением оксида кобальта(II), также известного, как закись кобальта, и затем восстановление оксида кобальта(II) с получением металлического кобальта), представленную приведенными ниже химическими уравнениями:



Уравнения 2 и 3: Постадийное восстановление оксида кобальта(II, III) с получением металлического кобальта

Альтернативно, полное восстановление можно представить в виде одного стехиометрического уравнения:



Уравнение 4: Полное восстановление оксида кобальта(II,III) с получением металлического кобальта

В соответствии с этим на первой стадии расходуется 1 экв. H_2 без образования металлического кобальта, тогда как на второй стадии расходуется 3 экв. Поэтому для полного восстановления необходимо всего 4 экв. H_2 для восстановления 3 экв. Co^0 с получением Co^0 . Однако считается, что первая стадия протекает намного быстрее, чем вторая стадия, поэтому в настоящем изобретении считается, что она завершается до того, как образуется какое-либо количество Co^0 . Таким образом, при более низкой степени восстановления для получения металлического кобальта необходимо большее количество водорода в пересчете на 1 моль металлического кобальта и для обеспечения 100% восстановления наблюдается тенденция к стехиометрическому отношению, составляющему 4 моль H_2 в пересчете на каждые 3 моль Co .

С учетом этого степень восстановления, обеспеченную в образце, можно рассчитать с использованием приведенного ниже уравнения:

$$\text{Степень восстановлен, \%} = 100 \times \left(1 - \frac{4 \times [\text{площадь под кривой для образца, обработанного по методике ТПВ}]}{3 \times [\text{площадь под кривой для стандартного образца, обработанного по методике ТПВ}]} \right)$$

Уравнение 5: Расчет степени восстановления с использованием результатов, полученных по методике ТПВ

В общем случае для реакции восстановления, обладающей такой стехиометрией, что x экв H_2 необходимо до определяющей скорости стадии восстановления и y экв H_2 необходимо во время и после определяющей скорости стадии, степень восстановления можно рассчитать с использованием приведенного ниже уравнения

$$\text{Степень восстановления, \%} = 100 \times \left(1 - \frac{(x+y) \times [\text{площадь под кривой для образца, обработанного по методике ТПВ}]}{y \times [\text{площадь под кривой для стандартного образца, обработанного по методике ТПВ}]} \right)$$

Уравнение 6: Общая методика расчета степени восстановления с использованием результатов, полученных по методике ТПВ

Таким образом, с помощью методики ТПВ, описанной выше, можно определить степень восстановления катализатора, который восстановлен *ex situ*, например, после любого срока хранения, транспортировки или других промежуточных стадий, которые могут проводиться перед использованием катализатора для получения углеводородов, для уверенности в том, что количество содержащегося металлического кобальта в пересчете на массу кобальта остается в границах диапазона, указанного в настоящем изобретении. В противном случае, можно принять дополнительные меры для обеспечения необходимой степени восстановления, например, провести дополнительное восстановление *in situ* или предотвратить воздействия на катализатор окислительной атмосферы во время хранения и транспортировки. Такое предотвращение воздействия окислительной атмосферы можно обеспечить путем упаковки катализатора в инертной атмосфере (например, в атмосфере азота), путем упаковки катализатора в восстановительной атмосфере (например, содержащей 5 об.% H_2 , 95 об.% азота), путем пассивирования с помощью создания тонкого слоя оксида на поверхности катализатора или путем нанесения на катализатор покрытия из воска для хранения и транспортировки.

Катализатор, применяющийся в соответствии с настоящим изобретением, может содержать соединение кобальта, предназначенное для восстановления с получением металлического кобальта. На природу соединения кобальта не налагаются особенных ограничений, за исключением того, что соединение кобальта должно разлагаться (прямо или косвенно (например, через получение промежуточных продуктов)) с образованием металлического кобальта, включая смеси таких соединений. Предпочтительно, если соединением кобальта является оксидное соединение кобальта, соединение кобальта, разлагающееся с

образованием оксидного соединения кобальта, или их смеси, например, оксид кобальта(III), оксид кобальта(II, III) и/или оксид кобальта(II), соединения, разлагающиеся с образованием оксида кобальта(III), оксида кобальта(II, III) и/или оксида кобальта(II), и их смеси. Более предпочтительно, если соединением кобальта является оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II), соединение кобальта, которое может разлагаться с образованием оксида кобальта(II, III) и/или оксида кобальта(II), или их смеси, например, оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II), нитрат кобальта (например, гексагидрат нитрата кобальта), ацетат кобальта или гидроксид кобальта. Еще более предпочтительно, если соединением кобальта является оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II) или их смеси, поскольку при этом устраняется необходимость проведения дополнительных стадий прокаливания/окисления/разложения, необходимых для получения оксида, и еще более предпочтительно, если соединением кобальта является оксид кобальта(II, III). Если используют соединение кобальта, отличающееся от оксидного соединения кобальта, то в настоящем изобретении его можно назвать предшественником катализатора, из которого путем использования стадии прокаливания/окисления/разложения, проводимой *in situ* или *ex situ* по отношению к реактору для синтеза углеводородов или к стадии восстановления, получают оксид кобальта.

На количество соединения кобальта, содержащегося в катализаторе не налагается особых ограничений. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор содержит от 5 до 30%, предпочтительно от 5 до 25% и более предпочтительно от 10 до 20% соединения кобальта в пересчете на массу катализатора.

Катализатор также содержит диоксид титана (также называемые в настоящем изобретении оксидом титана), использующийся в качестве подложки для соединения кобальта. Катализатор может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, предназначенных для повышения активности катализатора. Неограничивающие примеры промоторов включают хром, никель, железо, молибден, вольфрам, марганец, бор, цирконий, галлий, торий, лантан, церий, рутений, родий, рений, палладий, платину и/или их смеси. Один или большее количество промоторов может содержаться в виде элементарного металла или в виде соединения, например, оксида. В некоторых вариантах осуществления промотор содержит или выбран из группы, включающей платину, молибден или их смеси, например, молибден. Такие промоторы могут содержаться в количестве, составляющем до 15% в пересчете на массу катализатора, но предпочтительно, если они могут содержаться в количестве, составляющем от 0 до 5% в пересчете на массу катализатора, от 0,1 до 3% в пересчете на массу катализатора или от 0,5 до 2,5% в пересчете на массу катализатора, например, составляющем от 1 до 2,5% или от 1,5 до 2,25%, например, составляющем 2%.

Катализатор можно получить по любой известной методике, включая пропитку, осаждение или гелеобразование. Так, например, подходящая методика включает пропитку диоксида титана соединением кобальта, которое термически разлагается с образованием металлического кобальта (например, через образование оксида), таким как нитрат кобальта, ацетат кобальта или гидроксид кобальта. Можно использовать любую подходящую методику пропитки, включая методику пропитки по влагоемкости или методику с использованием избытка раствора, которые обе хорошо известны в данной области техники. Методика пропитки по влагоемкости обладает таким названием, поскольку в ней необходимо использовать заранее заданный объем пропитывающего раствора, чтобы обеспечить минимальный объем раствора, необходимый лишь для смачивания всей поверхности подложки без использования избытка жидкости. Как следует из ее названия, в методике с использованием избытка раствора необходим избыток пропитывающего раствора с последующим удалением растворителя, обычно путем выпаривания. Предпочтительно, если пропитывающим раствором может являться водный раствор или неводный органический раствор соединения кобальта. Подходящие неводные органические растворители включают, например, спирты, кетоны, жидкие парафиновые углеводороды и эфиры. Альтернативно, можно использовать водные органические растворы, например, водный спиртовой раствор термически разлагающегося соединения кобальта.

После получения катализатор можно подвергнуть формованию по любой известной методике, включая экструзию, тонкое измельчение в порошок, измельчение в порошок, пеллетирование, гранулирование и/или коагуляцию. Предпочтительно, если катализатор экструдуют, например, для обеспечения меньшего падения давления в реакторе и очень близких значений диаметров частиц катализатора. В методике экструзии экструдруемую пасту можно получить, например, из смеси компонентов катализатора в воде, которую затем экструдуют с приданием необходимой формы и сушат и получают катализатор. Альтернативно, экструдруемую пасту диоксида титана можно получить из смеси порошкообразного диоксида титана и воды. Затем эту пасту можно экструдировать и обычно высушить и/или прокалить с приданием необходимой формы и затем ее можно привести в соприкосновение с раствором соединения кобальта, чтобы пропитать экструдированную подложку соединением кобальта. Затем полученную пропитанную подложку можно высушить и получить катализатор, который также можно прокалить, если он еще не содержит оксидное соединение кобальта, такое как оксид кобальта(III), оксид кобальта(II, III) или оксид кобальта(II).

Как указано выше, первым объектом настоящего изобретения является способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в угле-

водороды, этот способ включает введение во взаимодействие сырья с активированной восстановлением каталитической композицией, описанной выше в настоящем изобретении.

В способе синтеза углеводородов, описанном в настоящем изобретении, отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в сырье находится в диапазоне, составляющем от 1:9 до 9:1, предпочтительно 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. Такие отношения предпочтительно используются в загрузке сырья в реактор, например, на входе в реактор. Сырье 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.%. Температура проведения реакции (или в реакторе) является повышенной, предпочтительно находится в диапазоне, составляющем от 100 до 400°C, более предпочтительно от 150 до 350°C и наиболее предпочтительно от 150 до 250°C. Давление при проведении реакции (или в реакторе) является атмосферным или повышенным, предпочтительно 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). При использовании в настоящем изобретении термин "повышенный" применительно к условиям означает параметры, превышающие стандартные, например, температуры и давления, превышающие стандартные температуру и давление (STD).

Газообразные реагенты (сырье), предназначенные для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно загружать в реактор по отдельности или они могут быть предварительно смешаны (например, как в случае синтез-газа). Первоначально все они могут приходить в соприкосновение с твердым катализатором на одном и том же участке твердого катализатора или их можно добавить на разных участках твердого катализатора. Таким образом, отношение количества водорода к количеству монооксида углерода можно определить по относительным скоростям потоков, если протекают оба потока. Предпочтительно, если один или большее количество газообразных реагентов одновременно пропускают над твердым катализатором.

Сырье, используемое в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, также может содержать рециркулированные материалы, выделенные на другом участке при проведении способа, такие как непрореагировавшие реагенты, выделенные на любых стадиях восстановления, относящихся к способу, предлагаемому в настоящем изобретении.

Предпочтительно, если смесь водорода и монооксид углерода пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне, составляющем от 100 до 10000 $ч^{-1}$ (объемы газов преобразованы с учетом стандартных температуры и давления), предпочтительно от 250 до 5000 $ч^{-1}$, таким как составляющий от 250 до 3000 $ч^{-1}$ и более предпочтительно составляющий от 250 до 2000 $ч^{-1}$.

Как хорошо известно в данной области техники, синтез-газ, который предпочтительно используют в качестве сырья, предназначенного для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, в основном содержит монооксид углерода и водород, а также, возможно, незначительные количества диоксида углерода, азота и других инертных газов в зависимости от его источника и степени чистоты. Методики получения синтез-газа хорошо известны в данной области техники и они обычно включают частичное окисление содержащего углерод соединения, например, угля. Альтернативно, синтез-газ можно получить, например, путем каталитического парового риформинга метана. Отношение количества монооксида углерода к количеству водорода, содержащихся в синтез-газе, можно соответствующим образом изменять путем добавления монооксида углерода или водорода или его можно регулировать путем проведения так называемой реакции конверсии, хорошо известной специалистам в данной области техники.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно проводить в периодическом или в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдооживленным слоем или в суспензионном реакторе. Если катализатор, описанный в настоящем изобретении, используют в способе с использованием реактора с неподвижным слоем, то частицы должны обладать такой формой и размером, чтобы обеспечивалось приемлемое падение давления на слое катализатора. Специалист в данной области техники может определить размер частиц, оптимальный для использования в таких реакторах с неподвижным слоем. Частицы, обладающие необходимыми формой и размером, можно получить путем экструзии пасты, к которой необязательно можно добавить необязательные вещества, способствующие экструзии, и/или связующие.

Вторым и третьим объектами настоящего изобретения являются применения катализатора, содержащего подложку из диоксида титана и кобальт, где катализатор содержит от 30 до 95% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта, для превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, и повышение селективности и/или эффективности способа превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды. Поскольку катализатор применяют в способе превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды (который является первым объектом настоящего изобретения), любые особенности катализатора или любого относящегося к нему способа, описанные выше в отношении первого объекта, по отдельности или в любой их комбинации применимы к этим второму и третьему объектам.

Четвертым объектом настоящего изобретения является катализатор Фишера-Тропша, содержащий

подложку из диоксида титана и кобальт, где катализатор содержит от 30 до 95% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта. Поскольку катализатор предназначен для применения в способе превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды (который является первым объектом настоящего изобретения), любые особенности катализатора или любого относящегося к нему способа, описанные выше в отношении первого объекта, по отдельности или в любой их комбинации применимы к этому четвертому объекту.

Пятым объектом настоящего изобретения является способ получения катализатора Фишера-Тропша, соответствующего четвертому объекту, включающий стадию восстановления катализатора, содержащего подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, с получением катализатора Фишера-Тропша. Поскольку катализатор предназначен для применения в способе превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды (который является первым объектом настоящего изобретения), любые особенности катализатора или любого относящегося к нему способа, описанные выше в отношении первого объекта, по отдельности или в любой их комбинации применимы к этому пятому объекту.

Шестым объектом настоящего изобретения также является продукт (предпочтительно топливо), содержащий углеводороды, полученный способом, соответствующим первому объекту. Поскольку продукт получен способом превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды (который является первым объектом настоящего изобретения), любые особенности способа, описанные выше в отношении первого объекта, по отдельности или в любой их комбинации применимы к этому шестому объекту.

Примеры

Примеры 1-6.

Оксид кобальта на подложке из диоксида титана, использующийся в качестве катализатора, получали путем пропитки порошкообразного диоксида титана водным раствором гексагидрата нитрата кобальта, последующей экструзии полученной пасты и последующей сушки и прокаливания и получали экструдаты катализатора, обладающие содержанием кобальта, составляющим 10% в пересчете на массу катализатора, и содержанием марганца, составляющим 1% в пересчете на массу катализатора. 0,25 г катализатора загружали в изготовленный из кварца U-образный трубчатый реактор в установке для ТПВ и подвергали восстановлению с использованием 100% водорода (при ЧОСГ, равной 3800 ч^{-1}) при температурах, указанных в приведенной ниже табл. 1, в течение 15 ч. Как описано выше в настоящем изобретении, степень восстановления определяли с помощью методики ТПВ путем сравнения интегрированных площадей под кривыми, полученных с помощью ДТП для образцов, с полученными для стандартных образцов, которые обрабатывали по методике ТПВ без проведения стадии восстановления, и получали выраженный в процентах расход водорода и степень восстановления рассчитывали, как выраженное в процентах количество Co , содержащегося в виде Co^0 , с использованием уравнения 5, подробно описанного выше в настоящем изобретении.

Таблица 1. Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) оксида кобальта/марганца на подложке из диоксида титана

Пример	Температура проведения восстановления ($^{\circ}\text{C}$)	Степень восстановления (количество Co в виде Co^0 , %)
1	предварительную обработку не проводили	0
2	200	28
3	220	51
4	240	74
5	260	99
6 (сравнительный)	300	97

Примеры 7-10.

Образец катализатора представлял собой оксид кобальта на подложке из диоксида титана, обладающий содержанием кобальта, составляющим 10 мас.%, содержанием марганца, составляющим 1 мас.%. 9,6 г образца катализатора помещали в металлическую трубу многоканального микрореактора для скрининга катализатора. Каждый канал микрореактора одновременно подвергали одной и той же процедуре сушки, затем катализаторы активировали в соответствии с приведенными ниже методиками с использованием 100% H_2 при ЧОСГ, равной 3800 ч^{-1} , и при давлении, равном 1 атм.

Пример 7 (сравнительный).

Линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, затем линейное повышение температуры до 200°C со скоростью, равной $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, затем выдерживание при 200°C в течение 15 ч.

Пример 8 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, затем линейное повышение температуры до 240°C со скоростью, равной $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, затем выдер-

живание при 240°C в течение 15 ч.

Пример 9 (сравнительный).

Линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 260°C со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при 260°C в течение 15 ч.

Пример 10 (сравнительный).

Линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 300°C со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при 300°C в течение 15 ч.

Затем трубы охлаждали, продували азотом и температуру линейно повышали аналогичным образом в потоке синтез-газа, обладающего молярным отношением $H_2:CO$, равным 1,8:1, содержащем 18% N_2 , при полном давлении, равном 30 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной 1250 $ч^{-1}$. Каждый образец использовали при температуре, равной 201-214°C, для обеспечения одинаковой степени превращения при одинаковых рабочих условиях, результаты представлены в табл. 2. По сравнению с результатами, полученными для образцов сравнительных примеров 9 и 10, результаты, полученные для образцов, предлагаемых в настоящем изобретении, показывают приемлемую селективность образования C_{5+} и CH_4 наряду со сходной температурой, при которой обеспечивается такая же степень превращения CO , несмотря на более мягкие условия проведения восстановления, приводящие к более низкой степени восстановления. По сравнению с результатами, полученными для образца примера 7, результаты, полученные для образца примера 8, также показывают улучшенную селективность образования C_{5+} и CH_4 наряду с более низкой температурой, необходимой для обеспечения такой же степени превращения CO .

Таблица 2. Результаты для рабочих характеристик образцов 7-10 при их использовании для превращения синтез-газа в углеводороды

Пример	7	8	9	10
Температура проведения предварительного восстановления (°C)	200	240	260	300
ЧОСГ ($ч^{-1}$)	1250	1250	1250	1250
Температура (°C)	214	201	200	198
Степень превращения CO (%)	67	65	65	65
Селективность образования C_{5+} (%)	74,8	81,8	85,0	86,8
Селективность образования CH_4 (%)	15,0	10,8	8,9	7,4

Примеры 11-13.

Образец катализатора представлял собой оксид кобальта на подложке из диоксида титана, обладающий содержанием кобальта, составляющим 10 мас.%, содержанием марганца, составляющим 2 мас.%. Каждый образец катализатора (масса приведена в табл. 3) помещали в металлическую трубу многоканального микрореактора для скрининга катализатора. Каждый канал микрореактора одновременно подвергали одной и той же процедуре сушки, затем катализаторы активировали в соответствии с приведенными ниже методиками с использованием 100% H_2 при ЧОСГ, равной 3800 $ч^{-1}$, и при давлении, равном 1 атм.:

линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 240°C (пример 11), 260°C (пример 12) или 300°C (пример 13) со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при этой конечной температуре в течение 15 ч.

Затем трубы охлаждали, продували азотом и температуру линейно повышали аналогичным образом в потоке синтез-газа, обладающего молярным отношением $H_2:CO$, равным 1,8:1, содержащем 18% N_2 , при полном давлении, равном 30 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной 1250 $ч^{-1}$. Каждый образец использовали при температуре, равной 195°C, при одинаковых рабочих условиях, результаты представлены в табл. 3. По сравнению с результатами, полученными для образца примера 13, результаты, полученные для образца примера 11, явно показывают улучшенную селективность образования C_{5+} и аналогичную селективность образования CH_4 наряду со сходной температурой, при которой обеспечивается такая же степень превращения CO , несмотря на более мягкие условия проведения восстановления, приводящие к более низкой степени восстановления, и даже несмотря на меньшую массу используемого катализатора, что указывает на улучшенную активность.

Таблица 3. Результаты для рабочих характеристик образцов 11-13 при их использовании для превращения синтез-газа в углеводороды

Пример	11	12	13
Масса катализатора (г)	8,6	8,8	9,4
Температура проведения предварительного восстановления (°C)	240	260	300
ЧОСГ (ч ⁻¹)	1250	1250	1250
Температура (°C)	204	206	203
Степень превращения CO (%)	64	64	63
Селективность образования C ₅₊ (%)	83,7	81,0	82,5
Селективность образования CH ₄ (%)	9,3	10,1	9,2

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 превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, где водород и монооксид углерода содержатся в сырье в объемном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1, способ включает стадию:

а) введение во взаимодействие сырья с катализатором, содержащим диоксид титана и кобальт, при повышенной температуре и при атмосферном или повышенном давлении, где катализатор первоначально содержит от 30 до 95% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта; и

способ первоначально включает стадию i) предварительной обработки каталитической композиции, содержащей:

а) подложку из диоксида титана; и

б) соединение кобальта, которым является оксидное соединение кобальта, соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, или их смеси, восстановительным реагентом при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 220 до 250°C, с получением катализатора, используемого на стадии а).

2. Способ по п.1, в котором катализатор первоначально содержит от 35 до 90%, предпочтительно от 40 до 85% и более предпочтительно от 70 до 80% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта.

3. Способ по п.1 или 2, в котором стадию i) проводят путем обработки каталитической композиции, содержащим газообразный водород потоком, где содержащий газообразный водород поток содержит менее 10% газообразного монооксида углерода в пересчете на объем газообразного монооксида углерода и газообразного водорода.

4. Способ по п.1 или 2, в котором стадию i) проводят путем обработки каталитической композиции, содержащим газообразный монооксид углерода потоком, где содержащий газообразный монооксид углерода поток содержит менее 10% газообразного водорода в пересчете на объем газообразного монооксида углерода и газообразного водорода.

5. Способ по любому предыдущему пункту в котором смесь водорода и монооксида углерода находится в виде синтез-газа, где предпочтительно синтез-газ содержит газообразный водород и газообразный монооксид углерода в объемном отношении, находящемся в диапазоне, составляющем от 0,5:1 до 5:1, предпочтительно в объемном отношении, находящемся в диапазоне, составляющем от 1:1 до 3:1, более предпочтительно в объемном отношении, находящемся в диапазоне, составляющем от 1,6 до 2,2:1.

6. Способ по любому предыдущему пункту, в котором катализатор содержит от 5 до 30%, предпочтительно от 5 до 25% и более предпочтительно от 10 до 20% кобальта в пересчете на массу катализатора.

7. Способ по любому предыдущему пункту, в котором катализатор дополнительно содержит один или большее количество промоторов, выбранных из группы, включающей хром, никель, железо, молибден, вольфрам, марганец, бор, цирконий, галлий, торий, лантан, церий, рутений, рений, палладий, платину, их соединения и/или их смеси.

8. Способ по п.7, где промотор содержится в количестве, составляющем до 5%, предпочтительно от 0,1 до 3% и более предпочтительно от 0,5 до 2,5% в пересчете на массу катализатора.

9. Способ по п.1 или любому зависимому от него пункту, в котором оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, выбрано из группы, включающей оксид кобальта(III), оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II), соединения, разлагающиеся с образованием оксидных соединений кобальта, или их смеси.

10. Способ по п.1 или любому зависимому от него пункту, в котором стадию предварительной обработки катализатора проводят при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 230 до 250°C.

11. Способ получения катализатора Фишера-Тропша, содержащего:

i) подложку из диоксида титана и

ii) кобальт,

при этом катализатор содержит от 30 до 95% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта, включающий стадию:

I. восстановления каталитической композиции, содержащей:

a) подложку из диоксида титана и

b) оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 220 до 250°C, с получением катализатора Фишера-Тропша.

12. Способ по п.11, в котором катализатор содержит от 35 до 90%, более предпочтительно от 40 до 85% и даже более предпочтительно от 70 до 80% металлического кобальта в пересчете на массу кобальта.

