

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042792**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.24

(21) Номер заявки
202190846

(22) Дата подачи заявки
2019.09.26

(51) Int. Cl. **C10G 2/00** (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
C07C 29/156 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ФИШЕРА-ТРОПША**(31) **18197717.4**(32) **2018.09.28**(33) **EP**(43) **2021.07.07**(86) **PCT/EP2019/076034**(87) **WO 2020/064929 2020.04.02**

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

(72) Изобретатель:
**Санли Джон Гленн, Патерсон
Александр Джеймс (GB)**

(74) Представитель:
**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-A-4291126
US-A-4791141
WO-A1-2018146277**

(57) В изобретении описан способ получения композиции, содержащей оксигенаты и углеводороды, проводимый по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси газообразных водорода, монооксида углерода и диоксида углерода во взаимодействие с содержащим Со-Mn катализатором на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где предназначенный для синтеза катализатор на подложке содержит не менее 2,5 мас.% марганца, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; отношение массы марганца к массе кобальта, в пересчете на элемент, составляет 0,2 или более и где диоксид углерода содержится в реакционной смеси для синтеза Фишера-Тропша в количестве, составляющем не менее 5% об./об.

B1**042792****042792****B1**

Данное изобретение относится к способу Фишера-Тропша, предназначенному для получения оксигенатов и углеводородов, в котором применяют катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, содержащий кобальт и марганец, где в сырье для способа Фишера-Тропша включен диоксид углерода. Настоящее изобретение также относится к применению диоксида углерода в способе Фишера-Тропша, в котором применяют содержащий кобальт-марганец (Co-Mn) катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию оксигенатов, предпочтительно спиртов.

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

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

При получении содержащих кобальт катализаторов для синтеза Фишера-Тропша твердый материал подложки 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 последующей стадии прокаливания/окисления. После получения оксида кобальта на подложке необходимо проведение стадии восстановления для получения чистого металлического кобальта в качестве активного каталитического соединения. Поэтому стадию восстановления также обычно называют стадией активации.

Во время прокаливания оксиды кобальта образуют кристаллиты на материале подложки и известно, 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, 3956-3964) показано, что для обеспечения оптимальной активности и селективности образования углеводородов C_{5+} особенно предпочтительно, если размер частиц металлического кобальта, содержащихся в активном катализаторе, равен примерно от 6 до 8 нм.

При модификации катализаторов для синтеза Фишера-Тропша основное внимание обычно уделяют улучшению активности и селективности образования углеводородов C_{5+} (парафины). Тем не менее, спирты и жидкие углеводороды также являются желательными продуктами при проведении способа Фишера-Тропша и для содействия образованию этих веществ можно менять условия проведения способа и структуру катализатора для синтеза.

Углеводородное топливо, полученное способами Фишера-Тропша, лучше соответствует становящимся все более строгими требованиям природоохранительных законодательств, чем обычное топливо, полученное на нефтеперерабатывающем заводе, поскольку углеводородное топливо, получаемое способом Фишера-Тропша, в основном не содержит серу и ароматические соединения и обладает низким содержанием азота. Это может обеспечить выбросы меньших количеств загрязняющих веществ, таких как CO, CO_2 , SO_2 и NO_x , а также выбросы небольшого количества твердых частиц или их отсутствие. При этом спирты, полученные способами Фишера-Тропша, обладают более высоким октановым числом, чем углеводороды и поэтому их сжигание может происходить в более полной степени, таким образом уменьшается влияние такого топлива на окружающую среду. Спирты, полученные по реакции Фишера-Тропша, также можно с успехом использовать в качестве реагентов в других реакциях, таких как полимеризация, в качестве поверхностно-активных веществ и косметических средств, особым преимуществом является чистота спиртов, получаемых способом Фишера-Тропша. Обладающие длинной цепью спирты также являются особенно подходящими для использования в качестве компонентов смазывающих веществ или их предшественников. Линейные альфа-олефины (ЛАО) и линейные спирты являются весьма ценными в качестве основы для получения химических веществ тонкого органического синтеза, смазывающих веществ и пластификаторов/полимеров.

В публикации de Jong et al., описанной выше, не уделено внимание влиянию размера частиц кобальта на активность и селективность образования спиртов или жидких углеводородов. На фиг. 9, приведенной в публикации de Jong et al., показано что селективность образования метана является более высокой, если размер частиц кобальта равен менее 5 нм, и что при исследованных условиях проведения способа Фишера-Тропша селективность образования метана остается относительно постоянной при увеличении размера частиц кобальта до равного более 5 нм.

Желательно разработать средство для улучшения активности и селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов и жидких углеводородов, в частности спиртов и олефи-

нов, и в особенности, спиртов. Настоящее изобретение основано на обнаружении определенных преимуществ использования катализатора для синтеза Фишера-Тропша, содержащего комбинацию кобальта и марганца при определенном массовом отношении, для повышения активности и селективности реакции Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов и жидких углеводородов.

В US 5981608 описано использование катализатора на подложке, содержащего кобальт и марганец, где отношение количества атомов кобальта к количеству атомов марганца, содержащихся в катализаторе, составляет не менее 12:1, для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию углеводородов C_{5+} . Аналогичным образом, в US 5958985 описано использование катализатора, содержащего кобальт и марганец при молярном отношении кобальт/марганец, составляющем от 13:1 до 9:1, для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию углеводородов C_{5+} . Однако ни в одном из этих документов не приведено описание того, как модифицировать состав катализатора с целью увеличения активности и селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов и жидких углеводородов (обладающих длиной цепи, равной менее примерно C_{24}).

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что комбинация применения диоксида углерода в газообразном сырье и применения катализатора на подложке, включающего марганец и кобальт, содержащиеся при отношении массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент), составляющем 0,2 или более, и содержащего не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент), является особенно подходящей для улучшения активности и селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию оксигенатов, предпочтительно спиртов.

Первым объектом настоящего изобретения является способ получения композиции, содержащей оксигенаты и углеводороды, проводимый по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси газообразных водорода, монооксида углерода и диоксида углерода во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатором на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где предназначенный для синтеза катализатор на подложке содержит не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; отношение массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более; и где количество диоксида углерода, содержащегося в реакционной смеси для синтеза Фишера-Тропша, составляет не менее 5% об./об.

Другим объектом настоящего изобретения является применение диоксида углерода в сырье для реакции синтеза Фишера-Тропша, в которой применяют содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где предназначенный для синтеза катализатор на подложке содержит не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; отношение массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов.

Настоящее изобретение относится к способу превращения смеси газообразных водорода, монооксида углерода и диоксида углерода в композицию, содержащую оксигенаты, предпочтительно спирты, и углеводороды, осуществляемому по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси газообразных водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша. В состав продукта, полученного по реакции синтеза Фишера-Тропша, также входят другие компоненты, такие как воска, а также другие оксигенаты, однако способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает повышение селективности образования спиртов и жидких углеводородов по сравнению с селективностью, обеспечиваемой при проведении обычных реакций синтеза Фишера-Тропша с использованием катализатора на основе кобальта.

Углеводороды, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, содержат значительную часть олефинов. В некоторых или во всех вариантах осуществления углеводороды содержат не менее 1 мас.% олефинов, например, не менее 2 мас.% олефинов или не менее 3 мас.% олефинов, например, не менее 5 мас.% олефинов, не менее 10 мас.% олефинов или не менее 20 мас.% олефинов; предпочтительно, если олефины включают линейные альфа-олефины, более предпочтительно, если олефины включают не менее 50 мас.% линейных альфа-олефинов, например, не менее 70 мас.% линейных альфа-олефинов.

Термин "оксигенаты", используемый в настоящем изобретении, означает ряд оксигенатов, которые можно получить по реакции синтеза Фишера-Тропша. Оксигенаты, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, обычно содержат значительную часть спиртов, например оксигенаты, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, содержат олефины, содержат не менее 50 мас.% спиртов, например, не менее 80 мас.% спиртов в пересчете на полное количество полученных оксигенатов.

Термин "спирты", используемый в настоящем изобретении в отношении продуктов реакции Фишера-Тропша, означает спирты, содержащие любое количество атомов углерода. Спирты обычно являются ациклическими и могут обладать линейной или разветвленной цепью, предпочтительно линейной

цепью. В некоторых или во всех вариантах осуществления спирты включают не менее 50 мас.% линейных альфа-спиртов, например, не менее 70 мас.% линейных альфа-спиртов или не менее 80 мас.% линейных альфа-спиртов.

В некоторых вариантах осуществления спирты, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, включают более значительную часть (более 50 мас.%) обладающих короткой цепью C_1 - C_4 -спиртов. В других вариантах осуществления спирты, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, включают более значительную часть (более 50 мас.%) обладающих цепью средней длины C_5 - C_9 -спиртов. В других вариантах осуществления спирты, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, включают более значительную часть (более 50 мас.%) обладающих длинной цепью C_{10} - C_{25} -спиртов. Количество спиртов, полученных по реакции Фишера-Тропша, и относительные количества обладающих короткой цепью, цепью средней длины и длинной цепью спиртов можно определить с помощью ГХ (газовая хроматография) - масс-спектрометрии в реальном масштабе времени или с помощью другой подходящей методики.

В некоторых или во всех вариантах осуществления не менее 15 мас.% продуктов, обладающих длинной углеродной цепи, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , являются спиртами. В некоторых или во всех вариантах осуществления не менее 20 мас.% продуктов, обладающих длинной углеродной цепи, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , являются спиртами.

В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает суммарную селективность образования спиртов и олефинов, составляющую не менее 15%, например не менее 20% или даже не менее 40%. В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает такой состав продукта, что суммарная селективность образования спиртов и олефинов, обладающих длиной углеродной цепи, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , составляет не менее 15%, например не менее 20% или даже не менее 40%.

В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает селективность образования спиртов, составляющую не менее 15%, например, не менее 20% или даже не менее 40%. В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает такой состав продукта, что селективность образования спиртов, обладающих длиной углеродной цепи, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , составляет не менее 15%, например, не менее 20% или даже не менее 40%.

В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает суммарную производительность при получении спиртов и олефинов, составляющую не менее 50 г/л·ч (количество граммов в пересчете на 1 л катализатора за 1 ч), например, не менее 70 г/л·ч или даже не менее 90 г/л·ч. В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает такой состав продукта, что суммарная производительность при получении спиртов и олефинов, обладающих длиной углеродной цепи, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , составляет не менее 50 г/л·ч, например, не менее 70 г/л·ч или даже не менее 90 г/л·ч.

В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает производительность при получении спиртов, составляющую не менее 50 г/л·ч, например, не менее 70 г/л·ч или даже не менее 90 г/л·ч. В некоторых или во всех вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает такой состав продукта, что производительность при получении спиртов, обладающих длиной углеродной цепи, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , составляет не менее 50 г/л·ч, например, не менее 70 г/л·ч или даже не менее 90 г/л·ч.

Установлено, что комбинация значений для полного количества марганца и отношения массы марганца к массе кобальта является важной для способа, предлагаемого в настоящем изобретении. В частности, установлено, что применение катализатора, обладающего этой комбинацией значений для полного количества марганца и отношения массы марганца к массе кобальта, для синтеза Фишера-Тропша, как это описано, обеспечивает получение продукта такого состава, что он содержит значительную часть оксигенатов, и обеспечивает то преимущество, что в случае молекул, обладающей каждой длиной углеродной цепи, составляющей от 8 до 24 атомов углерода, не менее 15%, например, не менее 20% молекул, обладающих каждой длиной углеродной цепи, являются оксигенатами; в некоторых или во всех вариантах осуществления не менее 15 мас.%, например, не менее 20% молекул, обладающей каждой длиной углеродной цепи, являются спиртами. В некоторых или во всех вариантах осуществления не менее 15 мас.% молекул, обладающих длиной углеродной цепи, составляющей от C_8 до C_{24} , являются оксигенатами, например, не менее 20 мас.% или даже не менее 30 мас.% молекул, обладающих длиной углеродной цепи, составляющей от C_8 до C_{24} , являются оксигенатами. В некоторых или во всех вариантах осуществления не менее 15 мас.% молекул, обладающих длиной углеродной цепи, составляющей от C_8 до C_{24} , являются спиртами, например, не менее 20 мас.% или даже не менее 30 мас.% молекул, обладающих длиной углеродной цепи, составляющей от C_8 до C_{24} , являются спиртами.

Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что при получении катализатора, который содержит не менее 2,5 мас.% марганца и обладает отношением массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент), составляющей не менее 0,2, путем пропитки, размер

кристаллитов оксида кобальта (Co_3O_4) в полученном содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша является таким, что он может привести к преимуществам или вносить вклад в преимущества при использовании катализатора в реакции Фишера-Тропша. В частности, установлено, что размер кристаллитов оксида кобальта (Co_3O_4), полученный с учетом комбинации значений для полного количества марганца и отношения массы марганца к массе кобальта, применяющейся в настоящем изобретении, составляет менее 100 Å (10 нм), например, менее 80 Å (8 нм), предпочтительно менее 60 Å (6 нм), например, менее 40 Å (4 нм) или менее 35 Å (3,5 нм). Этот размер кристаллитов по порядку величины является таким же или даже существенно меньшим, чем размер частиц кобальта, указанный, как особенно предпочтительный для обеспечения оптимальной активности и селективности образования углеводородов C_{5+} в публикации de Jong et al., описанной выше в настоящем изобретении, а именно равный от 6 до 8 нм. Тем не менее, при активации содержащего Co-Mn катализатора для синтеза Фишера-Тропша и его применении в реакции Фишера-Тропша производительность при получении спиртов и селективность образования спиртов существенно повышаются по сравнению со случаем использования содержащих кобальт катализаторов для синтеза, не содержащих марганец или содержащих количество марганца, являющееся недостаточным с учетом критериев, предлагаемых в настоящем изобретении. Кроме того, если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что производительность при получении олефинов и селективность образования олефинов существенно повышаются по сравнению со случаем использования содержащих кобальт катализаторов для синтеза, не содержащих марганец или содержащих количество марганца, являющееся недостаточным с учетом критериев, предлагаемых в настоящем изобретении.

Если не ограничиваться какими-либо конкретными теоретическими соображениями, то можно предположить, что наличие марганца обеспечивает поверхностные эффекты на твердой подложке, которые оказывают влияние на развитие кристаллитов оксида кобальта и их диспергирование на поверхности. Это может происходить вследствие подвижности предшественника содержащего кобальт соединения(ий), которое наносят на материал подложки во время получения катализатора, например, во время суспендирования или растворения в пропитывающем растворе, одновременно в присутствии предшественника содержащего марганец соединения(ий). Таким образом, катализатор, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно включает предшественник содержащего кобальт соединения(ий) и предшественник содержащего марганец соединения(ий), нанесенные на материал подложки таким образом, что они образуют подвижную смесь на поверхности подложки во время получения катализатора.

В некоторых или во всех вариантах осуществления в содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта (в пересчете на элемент) составляет от 0,2 до 3,0; конкретные примеры подходящих значений для отношения массы марганца к массе кобальта включают составляющие от 0,2 до 2,0, от 0,2 до 1,5, от 0,2 до 1,0, от 0,2 до 0,8, от 0,3 до 2,0, от 0,3 до 1,5, от 0,3 до 1,0 и от 0,3 до 0,8. В содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта (в пересчете на элемент) обычно составляет не менее 0,3, чаще не менее 0,3 и не более 1,5, чаще не более 1,0.

Преимущества значений для содержания марганца и отношения массы элементарного марганца к массе элементарного кобальта, предлагаемых в настоящем изобретении, можно наблюдать в широком диапазоне концентраций кобальта и марганца, содержащихся в предназначенном для синтеза катализатора на подложке. Однако в некоторых или во всех вариантах осуществления предназначенный для синтеза катализатор на подложке содержит марганец в количестве, составляющем не менее 3,0 мас.% (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

В предпочтительных вариантах осуществления содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит от 5 до 35 мас.% кобальта, более предпочтительно от 7,5 до 25 мас.% кобальта, еще более предпочтительно от 10 до 20 мас.% кобальта (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

В других предпочтительных вариантах осуществления содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит от 2,5 до 15 мас.% марганца, предпочтительно от 3,0 до 12,5 мас.% марганца, например, от 3,0 до 10 мас.% марганца или даже от 4,0 до 8,0 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

В некоторых или во всех вариантах осуществления содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит менее 0,1 мас.% меди, предпочтительно менее 0,01 мас.% меди (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; более предпочтительно, если содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша не содержит медь.

В некоторых или во всех вариантах осуществления содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит менее 0,1 мас.% натрия, предпочтительно менее 0,01 мас.% натрия (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; более предпочтительно, если содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза

Фишера-Тропша не содержит натрия.

Установлено, что содержащий Со-Мп катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, обладающий значением отношения массы марганца к массе кобальта, описанным выше в настоящем изобретении, является особенно подходящим для применения в реакции Фишера-Тропша с целью обеспечения селективности образования спиртов, в особенности, если температура проведения реакции Фишера-Тропша находится в диапазоне от 150 до 350°C, более предпочтительно от 180 до 300°C и наиболее предпочтительно от 200 до 260°C.

В предпочтительных вариантах осуществления давление при проведении реакции синтеза Фишера-Тропша находится в диапазоне от 1 до 120 бар (от 0,1 до 10,2 МПа), например, от 5 до 100 бар (от 0,5 до 10 МПа), предпочтительно от 10 до 100 бар (от 1 до 10 МПа), более предпочтительно от 10 до 80 бар (от 1 до 8 МПа), более предпочтительно от 10 до 60 бар (от 1 до 6 МПа), например от 15 до 50 бар (от 1,5 до 5 МПа) или от 20 до 45 бар (от 2 до 4,5 МПа).

Содержащий Со-Мп катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, применяющийся в соответствии с настоящим изобретением, можно получить по любой подходящей методике, с помощью которой можно обеспечить необходимое значение отношения массы марганца к массе кобальта и необходимую концентрацию марганца в катализаторе на подложке. Предпочтительно, если содержащий Со-Мп катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, применяющийся в соответствии с настоящим изобретением, получают способом, в котором материал подложки пропитывают кобальтом и марганцем.

Подходящая методика пропитки включает, например, пропитку материала подложки содержащим кобальт соединением, которое может термически разлагаться с образованием оксида, и содержащим марганец соединением. Пропитку материала подложки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением можно провести по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например путем вакуумной пропитки, пропитки по влагоемкости или погружения в избыточное количество жидкости.

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.

Материал подложки может находиться в форме порошка, гранулята, сформованных частиц, таких как предварительно сформованные сферы или микросферы, или экструдата. В настоящем изобретении термин "материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят" означает, что материал подложки представляет собой сыпучие частицы или что частицы материала подложки подвергли гранулированию и/или просеиванию с приданием определенной формы (например, сферической) и размера, находящегося в определенном диапазоне. В настоящем изобретении термин "экструдат" означает материал подложки, который подвергли обработке путем проведения стадии экструзии, и поэтому он может являться сформованным. В контексте настоящего изобретения порошок или гранулят находится в такой форме, которая является подходящей для пропитки раствором содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения, и последующей экструзии или формования с получением частиц, обладающих другой формой.

Материалом подложки, применяющимся в настоящем изобретении, может являться любой материал подложки, подходящий для применения для катализатора для синтеза Фишера-Тропша. Предпочтительно, если применяющийся материал подложки включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, оксид алюминия, диоксид циркония и диоксид церия. В некоторых или во всех вариантах осуществления материал подложки выбран из группы, состоящей из следующих: диоксид церия, оксид цинка, оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана и их смеси; предпочтительно, если он выбран из числа следующих: диоксид титана и оксид цинка; более предпочтительно, если он выбран из числа следующих: диоксид титана или смеси, содержащие диоксид титана. Примером предпочтительного материала подложки, представляющего собой диоксид титана, является порошкообразный диоксид титана, например P25 Degussa.

Следует понимать, что материал подложки может находиться в любой форме, при условии, что он является подходящим для использования в качестве подложки для катализатора для синтеза Фишера-Тропша, а также предпочтительно при условии, что материал подложки предварительно не был пропитан источником металла, отличающегося от кобальта и/или марганца, который может оказывать неблагоприятное 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 и/или марганец или их предшественники, предпочтительно избегать проведения других предварительных обработок, обеспечивающих введение источников других металлов.

Предпочтительные материалы подложки в основном не содержат посторонних компонентов, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на каталитическую активность системы. Таким образом, предпочтительные материалы подложки обладают чистотой, составляющей не менее 95% мас./мас.,

более предпочтительно чистотой, составляющей не менее 98% мас./мас., и наиболее предпочтительно чистотой, составляющей не менее 99% мас./мас. Предпочтительно, если количество примесей составляет менее 1% мас./мас., более предпочтительно менее 0,50% мас./мас. и наиболее предпочтительно менее 0,25% мас./мас. Предпочтительно, если объем пор подложки составляет более 0,150 мл/г и более предпочтительно более 0,30 мл/г. Средний радиус пор материала 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 60 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.

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 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 Р/Р₀) и по методике Баррета, Джойнера и Халенды (БДХ) (для пор, обладающих диаметром, равным 20-1000 Å) и получить площадь поверхности и распределение пор по размерам соответственно.

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

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 600 мкм. Диаметр частиц (d₅₀) можно надлежащим образом определить с помощью анализатора размеров частиц (например, анализатора размеров частиц Microtrac S3500).

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

В настоящем изобретении термин "пропитка" или "пропитывание" означает приведение материала подложки в соприкосновение с раствором или растворами содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения, проводимое до сушки и для обеспечения осаждения содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения. Пропитка раствором или растворами полностью растворившегося содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения обеспечивает хорошее диспергирование содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения на материале подложке и поэтому является предпочтительной. Это отличается от использования, например, "твердых растворов" или суспензий, содержащих частично растворившееся содержащее кобальт соединение и/или частично растворившееся содержащее марганец соединение, где степень диспергирования содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения на поверхности и в порах материала подложки может меняться в зависимости от особенностей осаждения на материал подложки. Кроме того, использование раствора или растворов полностью растворившегося содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения также в меньшей степени оказывает неблагоприятное воздействие на полученную морфологию и объемную прочность по отношению к раздавливанию сформованного впоследствии экструдата, чем использование твердых растворов. Однако преимущества настоящего изобретения также могут быть обеспечены в случае, если используют твердый раствор или растворы, содержащие частично нерастворившееся содержащее кобальт соединение и/или содержащее марганец соединение.

При приведении материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, в соприкосновение с раствором или растворами содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения предпочтительно, если количество используемого раствора соответствует количеству жидкости, которое является подходящим для получения смеси, которая обладает консистенцией, подходящей для последующей обработки, например, для формования путем экструзии. В этом случае полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, можно провести после получения сформованной частицы, такой как экструдат.

Подходящими содержащими кобальт соединениями являются такие, которые после прокаливания

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

Подходящими содержащими марганец соединениями являются такие, которые после прокаливания могут термически разлагаться, и которые предпочтительно полностью растворимы в пропитывающем растворе. Предпочтительными содержащими марганец соединениями являются нитрат, ацетат или ацетилацетонат марганца, наиболее предпочтительным является ацетат марганца.

Растворителем, содержащимся в пропитывающем растворе(ах), 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, содержащимся в пропитывающем растворе(ах), является водный растворитель.

В предпочтительных вариантах осуществления пропитку материала подложки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением проводят в одну стадию без проведения каких-либо промежуточных стадий сушки или прокаливания для разделения введения разных компонентов. Для специалиста в данной области техники должно быть очевидно, что содержащее кобальт соединение и содержащее марганец соединение можно наносить на материал подложки последовательно или одновременно с использованием отдельных пропитывающих растворов или суспензий, или предпочтительно, если используют пропитывающий раствор или суспензию, включающую и содержащее кобальт соединение, и содержащее марганец соединение.

На концентрацию содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения в пропитывающем растворе(ах) не налагаются специальные ограничения, однако предпочтительно, если содержащее кобальт соединение и содержащее марганец соединение полностью растворены, как это описано выше в настоящем изобретении. Если материал подложки, представляющий собой порошок или гранулы, пропитывают и затем непосредственно проводят стадию экструзии, то предпочтительно, если количество пропитывающего раствора(ов) является подходящим для получения экструдированной пасты.

В предпочтительном варианте осуществления концентрация пропитывающего раствора является достаточной для получения катализатора на подложке, содержащего от 5 до 35 мас.% кобальта, более предпочтительно от 7,5 до 25 мас.% кобальта, еще более предпочтительно от 10 до 20 мас.% кобальта (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

В другом предпочтительном варианте осуществления концентрация пропитывающего раствора является достаточной для получения катализатора на подложке, содержащего от 2,5 до 15 мас.% марганца, предпочтительно от 3,0 до 12,5 мас.% марганца, например от 3,0 до 10 мас.% марганца или даже от 4,0 до 8,0 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке, полученного после сушки и прокаливания.

Подходящая концентрация содержащего кобальт соединения и/или содержащего марганец соединения составляет, например, от 0,1 до 15 моль/л.

Следует понимать, что если материал подложки находится в форме порошка или гранулята, то после пропитки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением пропитанный материал подложки можно экструдировать или сформовать в частицы определенной формы на любой подходящей стадии до или после проведения сушки и прокаливания.

После пропитки материала подложки обычно проводят высушивание впитавшегося раствора для обеспечения осаждения содержащего кобальт соединения и содержащего марганец соединения на материал подложки и также предпочтительно для удаления связанного растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе (например, воды). Поэтому сушка не приводит, например, к полному разложению содержащего кобальт соединения или возникающему по другим причинам изменения состояния окисления кобальта в содержащем кобальт соединении. Следует понимать, что в вариантах осуществления, в которых проводят экструзию, полную сушку и удаление растворителя (например, связанного растворителя), содержащегося в пропитывающем растворе, можно провести после формования в частицы определенной формы, например, путем экструзии. Сушку проводят при температурах, предпочтительно равных от 50 до 150°C, более предпочтительно от 75 до 125°C. Подходящими продолжительностями сушки являются, например, 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 проводят пропитку сформованной частицы, такой как экструдат, то следует понимать, что подложку можно привести в соприкосновение с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, включая, например, вакуумную пропитку, пропитку по влагеомкости или погружение в избыточное количество жидкости, как это указано выше в настоящем изобретении. Если проводят пропитку материала подложки, представляющего собой порошок или гранулы, то порошок или гранулы 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 получения сформованной частицы, такую как стадию экструзии, то смесь порошка или гранулята и пропитывающего раствора можно дополнительно обработать, если она еще не находится в форме, подходящей для получения сформованной частицы, например, путем 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 полученной сформованной частицы, например, экструдата. Растирание обычно включает получение пасты, которая является подходящей для формования, например, 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 получения сформованной частицы, например, путем экструзии.

В вариантах осуществления, в которых проводят стадию прокаливания пропитанного порошка или гранулята, проводя таким образом полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, прокаленный порошок или гранулят также можно дополнительно обработать с целью получения смеси, которая является подходящей для получения сформованной частицы, например, путем 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.

Получение содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает стадию прокаливания. Следует понимать, что прокаливание необходимо для превращения содержащего кобальт соединения, которым пропитан материал подложки, в оксид кобальта. Таким образом, прокаливание приводит к термическому разложению содержащего кобальт соединения, а не только к удалению связанного растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, как это происходит, например, в случае сушки.

Прокаливание можно провести по любой методике, известной 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 получением восстановленного катализатора для синтеза Фишера-Тропша проводят в одном и том же реакторе.

В особенно предпочтительном варианте осуществления содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, применяющийся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, является полученным или получаемым способом, включающим стадии:

- (а) пропитка материала подложки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки и
- (б) сушка и прокаливание пропитанного материала подложки с получением содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша.

Особым преимуществом настоящего изобретения является целесообразность возможности модификации материала подложки и его превращения в содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша с использованием только одной стадии пропитки с последующей стадией сушки и прокаливании. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления материал подложки, используемый 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.

Содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, применяющийся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, или связующих. Промоторы обычно добавляют для содействия восстановлению оксида кобальта с получением металлического кобальта, предпочтительно при низких температурах. Предпочтительно, если один или большее количество промоторов выбраны из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, 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 один или большее количество промоторов содержится 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.

Добавление промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, или связующих можно провести на нескольких стадиях способа получения катализатора. Предпочтительно, если промоторы, средства, улучшающие диспергирование, или связующие, или их предшественники добавляют во время проведения стадии (стадий) пропитки, на которой вводят содержащее кобальт соединение и содержащее марганец соединение.

Содержащий Со-Мп катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша можно легко превратить в восстановленный содержащий Со-Мп катализатор на подложке 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, также включает предшествующую стадию восстановления содержащего Со-Мп катализатора для синтеза Фишера-Тропша с получением восстановленного содержащего Со-Мп катализатора для синтеза Фишера-Тропша, проводимую путем введения во взаимодействие с содержащим водород потоком. Стадию получения восстановленного катализатора для синтеза можно провести в периодическом или в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдоожиженным слоем или в суспензионном реакторе, или *in situ* в том же реакторе, который затем используют для проведения реакции синтеза Фишера-Тропша. Восстановление предпочтительно проводят при температуре, равной от 150 до 500°C, предпочтительно от 200 до 400°C, более предпочтительно от 250 до 350°C.

Следует понимать, что газообразная смесь реагентов, используемая для проведения реакции Фишера-Тропша, также может являться подходящей для восстановления содержащего Со-Мп катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша с получением восстановленного содержащего Со-Мп катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша *in situ*, без необходимости проведения какой-либо предшествующей или отдельной стадии восстановительной активации.

При проведении реакции Фишера-Тропша, предлагаемой в настоящем изобретении, газообразную смесь водорода, монооксида углерода и диоксида углерода добавляют при проведении реакции синтеза Фишера-Тропша в виде потока реагентов. Газообразный поток реагентов также может содержать другие газообразные компоненты, такие как азот, вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, каждый из которых предпочтительно содержится при концентрации, составляющей менее 30 об.%. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения газообразную смесь водорода, монооксида углерода, диоксида углерода и по меньшей мере одного или большего количества других газообразных компонентов, таких как азот, вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, добавляют при проведении реакции синтеза Фишера-Тропша в виде потока реагентов. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения газообразную смесь, в основном состоящую из водорода, монооксида углерода и диоксида углерода, добавляют при проведении реакции синтеза Фишера-Тропша в виде потока реагентов.

При проведении реакции Фишера-Тропша, предлагаемой в настоящем изобретении, количество диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, составляет не менее 5% об./об. в пересчете на полное количество газообразного сырья, использующегося для проведения реакции синтеза Фишера-Тропша. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения количество диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, составляет не менее 7,5% об./об. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения количество диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, составляет не менее 10% об./об. Обычно количество диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, составляет не более 40% об./об. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения количество диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, составляет не более 30% об./об. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения количество диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, составляет не более 25% об./об. Примеры подходящих количеств диоксида углерода, содержащегося в газообразном потоке реагентов, включают диапазоны, составляющие: от 5 до 40% об./об.; от 5 до 30% об./об.; от 5 до 25% об./об.; от 7,5 до 40% об./об.; от 7,5 до 30% об./об.; от 7,5 до 25% об./об.; от 10 до 40% об./об.; от 10 до 30% об./об. или от 10 до 25% об./об.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, по меньшей мере часть диоксида углерода, добавляемого при проведении реакции синтеза Фишера-Тропша, расходуется в ходе реакции. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что по меньшей мере часть диоксида углерода, добавляемого при проведении реакции синтеза Фишера-Тропша, расходуется при образовании оксигенов, предпочтительно при образовании спиртов.

При проведении реакции Фишера-Тропша, предлагаемой в настоящем изобретении, отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в газообразной смеси реагентов составляет не менее 0,6:1, чаще не менее 0,8:1. В некоторых или во всех вариантах осуществления реакции Фишера-Тропша, предлагаемой в настоящем изобретении, отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в газообразной смеси реагентов составляет не менее 1:1, предпочтительно не менее 1,1:1, более предпочтительно не менее 1,2:1, более предпочтительно не менее 1,3:1, более предпочтительно не менее 1,4:1, более предпочтительно не менее 1,5:1 или даже не менее 1,6:1. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в газообразной смеси реагентов составляет не более 5:1, предпочтительно не более 3:1, наиболее предпочтительно не более 2,2:1. Примеры подходящих значений для отношения объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в газообразной смеси реагентов включают диапазоны, составляющие от 0,6:1 до 5:1; от 0,6:1 до 3:1; от 0,6:1 до 2,2:1; от 0,8:1 до 5:1; от 0,8:1 до 3:1; от 0,8:1 до 2,2:1; от 1:1 до 5:1; от 1:1 до 3:1; от 1:1 до 2,2:1; от 1,1:1 до 3:1; от 1,2:1 до 3:1; от 1,3:1 до 2,2:1; от 1,4:1 до 5:1; от 1,4:1 до 3:1; от 1,4:1 до 2,2:1; от 1,5:1 до 3:1; от 1,5:1 до 2,2:1 и от 1,6:1 до 2,2:1.

В некоторых или во всех вариантах осуществления отношения объема диоксида углерода к объему монооксида углерода ($CO_2:CO$) в газообразной смеси реагентов составляет не менее 0,1:1, обычно не менее 0,15:1, чаще не менее 0,2:1, например, 0,25:1, например, 0,3:1. Примеры подходящих значений для отношения объема диоксида углерода к объему монооксида углерода ($CO_2:CO$) в газообразной смеси реагентов включают диапазоны, составляющие от 0,1:1 до 3:1; от 0,1:1 до 2:1; от 0,1:1 до 1,5:1; от 0,1:1 до 1,3:1; от 0,15:1 до 3:1; от 0,15:1 до 2:1; от 0,15:1 до 1,5:1; от 0,15:1 до 1,3:1; от 0,2:1 до 3:1; от 0,2:1 до 2:1; от 0,2:1 до 1,5:1; от 0,2:1 до 1,3:1; от 0,25:1 до 3:1; от 0,25:1 до 2:1; от 0,25:1 до 1,5:1; от 0,25:1 до 1,3:1; от 0,3:1 до 3:1; от 0,3:1 до 2:1; от 0,3:1 до 1,5:1 и от 0,3:1 до 1,3:1.

В некоторых или во всех вариантах осуществления отношения объема диоксида углерода к объему водорода ($CO_2:H_2$) в газообразной смеси реагентов составляет не менее 0,01:1, обычно не менее 0,05:1, чаще не менее 0,1:1, например, 0,15:1, например, 0,2:1. Примеры подходящих значений для отношения объема диоксида углерода к объему водорода ($CO_2:H_2$) в газообразной смеси реагентов включают диапазоны, составляющие от 0,01:1 до 3:1; от 0,01:1 до 1,5:1; от 0,01:1 до 1:1; от 0,01:1 до 0,7:1; от 0,05:1 до 3:1; от 0,05:1 до 1,5:1; от 0,05:1 до 1:1; от 0,05:1 до 0,7:1; от 0,1:1 до 3:1; от 0,1:1 до 1,5:1; от 0,1:1 до 1:1; от 0,1:1 до 0,7:1; от 0,15:1 до 3:1; от 0,15:1 до 1,5:1; от 0,15:1 до 1:1; от 0,15:1 до 0,7:1; от 0,2:1 до 3:1; от 0,2:1 до 1,5:1; от 0,2:1 до 1:1 и от 0,2:1 до 0,7:1.

Как указано выше в настоящем изобретении, неожиданно установлено, что способом синтеза Фишера-Тропша, предлагаемым в настоящем изобретении, можно получить катализатор Фишера-Тропша, обеспечивающий высокую селективность образования оксигенатов, предпочтительно спиртов; также неожиданно установлено, что способом синтеза Фишера-Тропша, предлагаемым в настоящем изобретении, можно получить катализатор Фишера-Тропша, обеспечивающий высокую селективность образования олефинов. Кроме того, установлено, что, по меньшей мере, в некоторых вариантах осуществления катализатор обладает превосходной каталитической активностью.

В соответствии с настоящим изобретением для получения спиртов и жидких углеводородов можно использовать обычные температуры проведения реакции Фишера-Тропша. Так, например, температура проведения реакции предпочтительно может находиться в диапазоне от 100 до 400°C, например от 150 до 350°C или от 150 до 250°C. Давление при проведении реакции предпочтительно может находиться в диапазоне от 1 до 120 бар (от 1 до 10 МПа), например от 5 до 100 бар (от 0,5 до 10 МПа), от 5 до 75 бар (от 0,5 до 7,5 МПа), от 15 до 75 бар (от 1,5 до 7,5 МПа), от 10 до 50 бар (от 1,5 до 5 МПа) или от 20 до 50 бар (от 2,0 до 5,0 МПа).

В предпочтительных вариантах осуществления температура проведения реакции Фишера-Тропша находится в диапазоне от 150 до 350°C, более предпочтительно от 180 до 300°C и наиболее предпочтительно от 200 до 260°C. В предпочтительных вариантах осуществления давление при проведении реакции Фишера-Тропша находится в диапазоне от 1 до 120 бар (от 0,1 до 10,2 МПа), например от 5 до 100 бар (от 0,5 до 10 МПа), от 10 до 100 бар (от 1 до 10 МПа), более предпочтительно от 10 до 60 бар (от 1 до 6 МПа) и наиболее предпочтительно от 20 до 45 бар (от 2 до 4,5 МПа).

Реакцию синтеза Фишера-Тропша можно провести в реакторе любого подходящего типа, например ее можно провести в реакторе с неподвижным слоем, в суспензионном реакторе или в реакторе CANS.

Другим объектом настоящего изобретения является применение диоксида углерода в сырье для реакции синтеза Фишера-Тропша, в котором применяют содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где предназначенный для синтеза катализатор на подложке содержит не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; отношение массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент), составляет 0,2 или более, для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов.

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

углероду определена, как (количество молей CO, соответствующее определенному продукту)/количество молей вступившего в превращение CO)×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 давлениями.

Примеры

Пример 1. Получение катализатора

Определенное количество $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и определенное количество $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 100 г порошкообразного TiO_2 P25, 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 пеллеты и затем их сушили и прокаливали при 300°C. Характеризацию полученных катализаторов проводили по методам рентгенографии, химической адсорбции H_2 , элементного анализа, термопрограммируемого восстановления и определения БЭТ-поверхности.

Получали несколько катализаторов, содержащих от 55 до 62 г гексагидрата нитрата кобальта и от 0 до 55 г тетрагидрата ацетата марганца, и получали разные содержания марганца и разные значения отношений Mn:Co, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Масса гексагидрата нитрата кобальта (г)	Содержание кобальта (мас.%)	Масса тетрагидрата ацетата марганца (г)	Содержание марганца (мас.%)	Отношение Mn/Co
62	10	55	10	1,00
60	10	40	7,5	0,75
58	10	25	5	0,50
57	10	16,2	3	0,30
56	10	10,8	2	0,20
56	10	7,6	1,5	0,15
56	10	5,4	1	0,10
55	10	0	0	0,00

Пример 2. Общая методика проведения синтеза Фишера-Тропша

1 мл образцов катализатора, находящегося в форме экструдатов (1,25-3,5 мм), помещали в обладающий высокой пропускной способностью параллельный реактор и восстанавливали в потоке H_2 (15 ч, 300°C, 100% H_2 , атмосферное давление). Подаваемый газ заменяли на смесь водорода и монооксида углерода ($\text{H}_2/\text{CO}=1,8$), дополнительно содержащую 10% об./об. азота и 8% об./об. диоксида углерода, давление поддерживали равным 4,3 МПа абс., и ЧОСГ (часовая объемная скорость газа) поддерживали равной 1500 ч⁻¹. Температуру повышали для обеспечения степени превращения CO, составляющей 55-65%, и поддерживали в течение всей реакции Фишера-Тропша. Анализ в реальном масштабе времени проводили с помощью ГХ. Результаты представлены в приведенных ниже табл. 2 и 3.

Таблица 2

Селективность, %	10% Co/TiO ₂	1% Mn/10% Co/TiO ₂	5% Mn/10% Co/TiO ₂
Метанол	0,25	0,27	0,7
Этанол	0,00	0	0,06
Пропанол	0,07	0,15	0,83
Бутанол	0,00	0	2,73
Пентанол	0,08	0,19	2,42
Гексанол	0,06	0,16	1,97
Гептанол	0,06	0,14	1,57
Октанол	0,05	0,13	1,21
Нонанол	0,05	0,12	0,96
Деканол	0,05	0,1	0,75
Степень превращения CO ₂ (%)	10,90	24,60	26,1
Рабочая температура (°C)	198	197	203
Суммарная селективность образования спиртов (ОН) (%)	0,70	1,60	14,8
Суммарная селективность образования олефинов (%)	4,2	5,6	20,9

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что содержащий 10% Co/5% Mn/TiO₂ катализатор обеспечивает примерно 20-30-кратное повышение селективности образования спиртов по сравнению с селективностью, обеспеченной не содержащим марганец катализатором.

Таблица 3

Молярная скорость образования	0% Mn/10% Co/TiO ₂	1% Mn/10% Co/TiO ₂	5% Mn/10% Co/TiO ₂
МС* (метанол) [моль/ч]	$2,271 \times 10^{-5}$	$2,537 \times 10^{-5}$	$6,119 \times 10^{-5}$
МС (этанол) [моль/ч]	0	0	$2,846 \times 10^{-6}$
МС (пропанол) [моль/ч]	$2,272 \times 10^{-6}$	$4,719 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-5}$
МС (бутанол) [моль/ч]	$1,754 \times 10^{-6}$	$4,384 \times 10^{-6}$	$5,879 \times 10^{-5}$
МС (1-пентанол) [моль/ч]	$1,558 \times 10^{-6}$	$3,604 \times 10^{-6}$	$4,159 \times 10^{-5}$
МС (1-гексанол) [моль/ч]	$9,817 \times 10^{-7}$	$2,747 \times 10^{-6}$	$2,896 \times 10^{-5}$
МС (1-гептанол) [моль/ч]	$7,563 \times 10^{-7}$	$2,004 \times 10^{-6}$	$2,005 \times 10^{-5}$
МС (1-октанол) [моль/ч]	$6,144 \times 10^{-7}$	$1,537 \times 10^{-6}$	$1,322 \times 10^{-5}$
МС (1-нонанол) [моль/ч]	$5,237 \times 10^{-7}$	$1,253 \times 10^{-6}$	$8,78 \times 10^{-6}$
МС (1-деканол) [моль/ч]	$3,595 \times 10^{-7}$	$9,917 \times 10^{-7}$	$6,438 \times 10^{-6}$
МС (1-ундеканол) [моль/ч]	$2,829 \times 10^{-7}$	$6,378 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-6}$
МС (1-додеканол) [моль/ч]	$2,753 \times 10^{-7}$	$4,78 \times 10^{-7}$	$2,811 \times 10^{-6}$
МС (1-тридеканол) [моль/ч]	0,0	$3,209 \times 10^{-7}$	$1,946 \times 10^{-6}$
МС (1-тетрадеканол) [моль/ч]	0	0	$1,154 \times 10^{-6}$

*МС = молярная скорость

В табл. 3 приведены полученные с использованием содержащего CO₂ сырья молярные скорости образования продуктов, в частности обладающих более длинной цепью линейных спиртов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения композиции, содержащей оксигенаты и углеводороды, проводимый по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси газообразных водорода, монооксида углерода и диоксида углерода во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатором на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где предназначенный для синтеза катализатор на подложке содержит не менее 2,5 мас.% марганца и менее 0,1 мас.% меди, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; отношение массы марганца к массе кобальта, в пересчете на элемент, составляет 0,2 или более и где количество диоксида углерода, содержащегося в реакционной смеси для синтеза Фишера-Тропша, составляет не менее 5% об./об.

2. Способ по п.1, в котором в композиции, содержащей оксигенаты и углеводороды, не менее 30 мас.% соединений, обладающих длиной углеродной цепи, составляющей 8 атомов углерода или более, являются оксигенатами.

3. Способ по п.1 или 2, в котором в композиции, содержащей оксигенаты и углеводороды, не менее 50 мас.% оксигенатов являются спиртами.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором количество диоксида углерода, содержащегося в реакционной смеси для синтеза Фишера-Тропша, составляет не менее 10% об./об.

5. Способ по пп.1, 2 или 3, в котором количество диоксида углерода, содержащегося в реакционной смеси для синтеза Фишера-Тропша, находится в диапазоне от 5 до 25% об./об.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки для содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и/или диоксид церия.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки включает диоксид титана.

8. Способ по п.7, в котором материалом подложки является диоксид титана.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором в содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта, в пересчете на элемент, находится в диапазоне от 0,2 до 3,0.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит от 5 до 35 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 содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит от 2,5 до 15 мас.% марганца, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором в содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша суммарное количество кобальта и марганца составляет менее 30 мас.%, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором отношение количества молей водорода к количеству молей монооксида углерода составляет не менее 1.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при температуре ниже или равной 300°C.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 1,0 до 10,0 МПа абс.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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