



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.20

(21) Номер заявки
202091868

(22) Дата подачи заявки
2019.02.06

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)

(54) СПОСОБ ФИШЕРА-ТРОПША, КАТАЛИЗАТОР НА ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 18156166.3; 18197002.1

(32) 2018.02.09; 2018.09.26

(33) EP

(43) 2020.11.17

(86) PCT/EP2019/052951

(87) WO 2019/154885 2019.08.15

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

(72) Изобретатель:
Патерсон Александер 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) WO-A1-2018146277
MOSTAFA FEYZI ET AL. "TiO₂ supported cobalt-manganese nano catalysts for light olefins production from syngas", JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY, vol. 22, no. 4, 1 July 2013, (2013-07-01), pages 645-652, XP055481878, AMSTERDAM, NL ISSN: 2095-4956, DOI:10.1016/52095-4956(13)60085-6, the whole document

F. Morales Cano ET AL. "Manganese promotion in cobalt-based Fischer-Tropsch catalysis"

In: "Chemistry of microporous crystals: proceedings of the International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals, Tokyo, June 26-29, 1990 IN: STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS; ISSN 0167-2991; Vol. 60", 1 January 2004, (2004-01-01), Elsevier BV, NL, XP055482607, ISSN: 0167-2991 vol. 147, pages 271-276, DOI:10.1016/50167-2991(04)80063-6, the whole document

SEBASTIAN WERNER ET AL. "Synthesis and Characterization of Supported Cobalt-Manganese Nanoparticles as Model Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis", CHEMCATCHEM, vol. 6, no. 10, 1 October 2014, (2014-10-01), pages 2881-2888, XP055481879, DE ISSN: 1867-3880, DOI:10.1002/cctc.201402260, the whole document

N.A. MOHD ZABIDI ET AL. "Characterisation of Co/Mn catalysts synthesised via reverse microemulsion method", MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, vol. 18, no. sup6, 8 December 2014, (2014-12-08), pages S6-477, XP055481877, DE ISSN: 1432-8917, DOI:10.1179/1432891714Z.0000000001002, the whole document

G. LEENDERT BEZEMER ET AL. "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 128, no. 12, 1 March 2006, (2006-03-01), pages 3956-3964, XP055260514, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja058282w, abstract

(57) В изобретении описан способ превращения смеси водорода и монооксида углерода в композицию, содержащую спирты и жидкие углеводороды, осуществляемого по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатором на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия; катализатор для синтеза 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; отношение количества молей водорода к количеству молей монооксида углерода составляет не менее 1; и реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 1,0 до 10,0 МПа абс.

Изобретение относится к способу Фишера-Тропша, в котором применяют катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, содержащий кобальт и марганец, а также к самому катализатору для синтеза и к способу его получения. Настоящее изобретение также относится к применению содержащего Со-Мп катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов и/или жидких углеводородов, и/или для увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

Превращение синтез-газа в углеводороды способом Фишера-Тропша известно в течение многих лет. Возрастающая важность обеспечения альтернативных источников энергии привела к возобновлению интереса к 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, приведенном 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 олефинов, и в особенности, спиртов. Настоящее изобретение основано на обнаружении определенных пре-

имущества 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 катализатор на подложке, включающий марганец и кобальт, содержащиеся при отношении массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент), составляющем 0,2 или более, и содержащий не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент), является особенно подходящим для улучшения активности и селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов, а также олефинов.

Первым объектом настоящего изобретения является способ превращения смеси водорода и монооксида углерода в композицию, содержащую спирты и жидкие углеводороды, осуществляемого по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатором на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где:

материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, диоксид циркония и диоксид церия; катализатор для синтеза 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; отношение количества молей водорода к количеству молей монооксида углерода составляет не менее 1; и

реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 1,0 до 10,0 МПа абс.

Другим объектом настоящего изобретения является содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, содержащий не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; и где отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более, предпочтительно 0,3 или более, материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия, и где содержащий Co-Mn катализатор для синтеза Фишера-Тропша получают путем пропитки.

Другим объектом настоящего изобретения является содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, включающий кристаллиты Co_3O_4 , обладающие размером, равным менее 100 Å, и содержащий не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; и где отношение массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более, и материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия.

Еще одним объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, определенного в настоящем изобретении, где катализатор для синтеза является полученным или получаемым способом, включающим стадии:

(a) пропитки материала подложки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки; и

(b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки с получением содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша.

Настоящее изобретение также относится к применению содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, определенного в настоящем изобретении, для:

- i) повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов; и/или
- ii) увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

Настоящее изобретение относится к способу превращения смеси водорода и монооксида углерода в композицию, содержащую спирты и жидкие углеводороды, осуществляемого по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатором 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.

Термин "жидкие углеводороды", используемый в настоящем изобретении в отношении продуктов реакции Фишера-Тропша, означает C_4 - C_{24} -углеводороды. В некоторых или во всех вариантах осуществления жидкие 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 "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 цепью, находящейся в диапазоне от C_8 до C_{24} , являются спиртами. В некоторых или во всех вариантах осуществления не менее 20 мас.% продуктов, обладающих длиной 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 спирта и олефина, 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 спирта, 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 спиртов, и обеспечивает то преимущество, что в случае молекул, обладающих 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 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 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 использовании 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 (соединений), 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 (соединений). Таким образом, катализатор, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно включает предшественник содержащего кобальт соединения (соединений) и предшественник содержащего марганец соединения (соединений), 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. Обычно в содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта (в пересчете на элемент) 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 катализаторе 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.

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 соответствии с настоящим изобретением реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 10 до 100 бар (от 1,0 до 10,0 МПа) абс. В предпочтительных вариантах осуществления давление при проведении реакции Фишера-Тропша находится в диапазоне 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 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.

Материал подложки, применяющийся в настоящем изобретении, включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, оксид алюминия, диоксид циркония и диоксид церия. Предпочтительно, если материал подложки выбран из группы, состоящей из следующих: диоксид церия, оксид цинка, оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана и их смеси. Более предпочтительно, если материал подложки выбран из числа следующих: диоксид титана и оксид цинка. Наиболее предпочтительно, если материал подложки выбран из числа следующих: диоксид титана или смеси, содержащие диоксид титана. Примером предпочтительного материала подложки, представляющего 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.%, более предпочтительно чистотой, составляющей не менее 98 мас.%, и наиболее предпочтительно чистотой,

составляющей не менее 99 мас.%. Предпочтительно, если количество примесей составляет менее 1 мас.%, более предпочтительно менее 0,50 мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,25 мас.%. Предпочтительно, если объем пор подложки составляет более 0,150 мл/г и более предпочтительно более 0,30 мл/г. Средний радиус пор подложки (до проведения пропитки) составляет от 10 до 500 Å, предпочтительно от 15 до 100 Å, более предпочтительно от 20 до 80 Å и наиболее предпочтительно от 25 до 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 P/Po) 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 (d_{50}), предпочтительно равен менее 50 мкм, более предпочтительно менее 25 мкм. Если материал подложки находится в форме гранулята, то медианный диаметр частиц (d_{50}), предпочтительно равен от 300 до 600 мкм. Диаметр частиц (d_{50}) 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 порошкообразного или гранулированного катализатора на подложке. Также установлено, что 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 (растворах), 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 (растворах), 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 (растворах) 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 гранулят, пропитывают и затем непосредственно проводят стадию экструзии, то предпочтительно, если количество пропитывающего раствора (растворов) является подходящим для получения экструдированной пасты.

В предпочтительном варианте осуществления концентрация пропитывающего раствора является достаточной для обеспечения содержания кобальта в катализаторе на подложке, составляющего 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 обеспечения содержания марганца в катализаторе на подложке, составляющего 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 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 разложению содержащего кобальт соединения или возникающему по другим причинам изменению состояния окисления кобальта в содержащем кобальт соединении. Следует понимать, что в вариантах осуществления, в которых проводят экструзию, полную сушку и удаление растворителя (например, связанного растворителя), содержащегося в пропитывающем растворе, можно провести после 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 влагепоглощению или погружение в избыточное количество жидкости, как это указано выше в настоящем изобретении. Если проводят пропитку ма-

териала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, то порошок или гранулят можно смешать с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например, путем добавления порошка или гранулята в емкость, содержащую пропитывающий раствор, и перемешивания.

Если после пропитки порошка или гранулята непосредственно проводят стадию 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 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) пропитки материала подложки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки; и

(b) сушки и прокаливании 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 можно добавить для содействия восстановлению оксида кобальта с получением металлического кобальта, предпоч-

тительно 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 количество одного или большего количества промоторов, содержащихся в полученном содержащем кобальт катализаторе для синтеза Фишера-Тропша, составляет от 0,1 до 3 мас.% (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

Добавление промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, или связующих можно провести на нескольких стадиях способа 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 Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша можно легко превратить в восстановленный содержащий Co-Mn катализатор на подложке 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 Co-Mn катализатора для синтеза Фишера-Тропша с получением восстановленного содержащего Co-Mn 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 Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша с получением восстановленного содержащего Co-Mn 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, 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 1:1 до 5:1; 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. Газообразный поток реагентов также может содержать другие газообразные компоненты, такие как азот, диоксид углерода, вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, каждый из которых предпочтительно содержится при концентрации, составляющей менее 30 об.%.

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 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 10 до 100 бар (от 1 до 10 МПа), например, от 15 до 75 бар (от 1,5 до 7,5 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 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 содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, содержащий не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; и где отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более, материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия, и где содержащий Co-Mn катализатор для синтеза Фишера-Тропша получают путем пропитки.

Еще одним объектом настоящего изобретения является содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, включающий кристаллиты Co_3O_4 , обладающие размером, равным менее 100 Å (10 нм), предпочтительно менее 60 Å (6 нм), и содержащий не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; и где отношение массы марганца к массе кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более, и материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия.

Еще одним объектом настоящего изобретения является содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, содержащий не менее 2,5 мас.% марганца (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; и где отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта (в пересчете на элемент) составляет 0,2 или более, материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия, и где катализатор включает кристаллиты Co_3O_4 , обладающие размером, равным менее 100 Å (10 нм), предпочтительно менее 60 Å (6 нм).

Размер кристаллитов Co_3O_4 можно определить по любой подходящей методике, включая химическую адсорбцию, микроскопию и рентгенографию. Предпочтительно, если размер кристаллитов Co_3O_4 определяют с помощью рентгенографии.

Следует понимать, что материал подложки и способы получения содержащих Co-Mn катализаторов на подложке для синтеза Фишера-Тропша, соответствующие приведенным выше другим объектам настоящего изобретения, могут являться такими, как определено выше в настоящем изобретении. Так, например, предпочтительно, если катализаторы для синтеза являются полученными или получаемыми способом, включающим стадии:

(а) пропитки материала подложки содержащим кобальт соединением и содержащим марганец соединением путем проведения одной стадии пропитки с получением пропитанного материала подложки; и

(b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки с получением содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша.

Содержащие Co-Mn катализаторы на подложке для синтеза Фишера-Тропша, соответствующие приведенным выше другим объектам настоящего изобретения, также можно применять для:

- i) повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов; и/или
- ii) увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

Еще одним объектом настоящего изобретения является способ повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию спиртов и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша, указанный способ включает стадию добавления содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, определенного выше в настоящем изобретении, при проведении способа Фишера-Тропша.

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

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) $\times 100$, и селективность по углероду определена, как (количество молей CO, соответствующее определенному продукту)/количество

молей вступившего в превращение CO) $\times 100$.

Если не указано иное, температуры, указанные в примерах, являются рабочими температурами, а не температурами катализатора/слоя. Если не указано иное, давления, указанные в примерах, являются абсолютными давлениями.

Примеры

Пример 1 - Получение катализатора.

Разные количества $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. приведенную ниже табл. 1) перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 100 г порошкообразного TiO_2 P25 и перемешивали и получали однородную смесь. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 сушили и прокаливали при 300°C . Для каждого катализатора средний размер кристаллитов Co_3O_4 , нанесенного на подложку из TiO_2 , определяли с помощью рентгенографии и проверяли с помощью химической адсорбции водорода на восстановленном катализаторе, и результаты также представлены в приведенной ниже табл. 1.

Таблица 1

Масса гексагидрата нитрата кобальта (г)	Содержание кобальта (мас.%)	Масса тетрагидрата ацетата марганца (г)	Содержание марганца (мас.%)	Отношение Mn/Co	Размер кристаллитов Co_3O_4 (Å)
62	10	55	10	1	<30
60	10	40	7,5	0,75	<30
58	10	25	5	0,5	<30
57	10	16,2	3	0,30	34
56	10	10,8	2	0,20	49
56	10	7,6	1,5	0,15	57
56	10	5,4	1	0,10	81
55	10	0	0	-	107

Методика рентгенографии, использовавшаяся для определения размера кристаллитов Co_3O_4 , характеризуется пределом обнаружения, составляющим примерно 30 Å, и измеренный размер кристаллитов, равный менее 30 Å, приведен, как равный <30 Å, вследствие возможных существенных относительных погрешностей измеренного размера кристаллитов.

Результаты, приведенные в табл. 1, указывают на то, что размер кристаллитов Co_3O_4 , образующихся в катализаторе на подложке, полученном в примере 1, уменьшается при увеличении значения отношения Mn/Co.

Пример 2 - Общая методика проведения реакций Фишера-Тропша.

10 г Экструдированных пеллет катализатора помещали в 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 ($\text{H}_2/\text{CO}=1,8$), содержащую 18% азота, и давление поддерживали равным 4,3 МПа. Температуру повышали для обеспечения превращения и поддерживали в течение всей реакции Фишера-Тропша.

Пример 3 - Влияние значения отношения Co/Mn на селективность реакций Фишера-Тропша.

Катализаторы, полученные в примере 1, использовали в реакциях синтеза Фишера-Тропша, проводимых в соответствии с общей методикой, приведенной в примере 2. Получали результаты для степени превращения CO , производительности при получении спирта и жидких углеводородов и селективности образования CH_4 и результаты, полученные в приведенных выше примерах, приведены в представленной ниже табл. 2. Образцы выходящих газов отбирали и анализировали в реальном масштабе времени с помощью газовой хроматографии для определения количеств спирта, олефина, изо- и н-парафинов на основании их пиков, полученных с помощью ГХ. Производительность катализатора определяли, как выраженную в граммах массу продуктов, образующихся при использовании катализатора, в пересчете на 1 л уплотненного катализатора при проведении реакции в течение 1 ч. Значения, полученные для степени превращения CO , селективности образования CH_4 и производительности являются средними значениями, полученными при установившемся режиме.

Таблица 2

Катализатор - 10% Co +	Отношение Mn/Co	Степень превращения CO	Спирты, %	Олефины, %	Жидкие углеводороды, %	Селективность образования CH_4
0% Mn	-	66	1	1,5	6,1	12,6
1% Mn	0,10	64	1	2,2	7,2	8,6
1,5% Mn	0,15	63	2	2,8	8,1	6,6
2% Mn	0,20	64	2,6	3,3	9,6	9,4
3% Mn	0,30	51	19,6	20,9	37,1	11,4

В представленной ниже табл. 3 приведены результаты для селективности образования спирта в за-

висимости от углеродного числа, обеспеченного для обладающих более длинными углеродными цепями соединений (т. е. выраженное в процентах количество соединения, обладающего каждой длиной цепи, содержащегося в виде спирта).

Таблица 3

Длина углеродной цепи спирта	10% Co	10% Co, 1% Mn	10% Co, 2% Mn	10% Co, 3% Mn	10% Co, 5% Mn
C ₁	3,19%	5,39%	9,34%	12,95%	22,21%
C ₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C ₃	1,77%	2,25%	2,39%	4,25%	2,26%
C ₄	1,34%	3,37%	7,52%	20,04%	8,63%
C ₅	0,80%	2,92%	6,11%	17,57%	6,86%
C ₆	0,89%	3,10%	6,40%	20,86%	9,16%
C ₇	2,62%	4,95%	9,53%	24,99%	16,26%
C ₈	3,29%	6,22%	10,49%	28,09%	21,76%
C ₉	3,71%	6,96%	11,37%	29,88%	25,23%
C ₁₀	4,41%	7,51%	11,98%	31,17%	28,97%
C ₁₁	4,50%	7,58%	12,09%	31,49%	31,24%
C ₁₂	4,28%	6,81%	11,69%	30,99%	33,25%

Результаты, представленные в табл. 2 и 3, являются результатами, полученными в реальном масштабе времени, и поэтому они не включают результаты для спиртов, содержащихся собранном воскообразном продукте; результаты автономного анализа собранного воскообразного продукта указывают на более высокую селективность образования спирта. Результаты, представленные в табл. 2 и 3, указывают на резкое увеличение производительности при получении спирта при увеличении значения отношения Mn/Co от равного 0,20 до равного 0,30. Эти результаты являются неожиданными, поскольку ожидалось, что небольшой размер кристаллитов Co₃O₄, наблюдающийся в случае катализатора, обладающего значением отношения Mn/Co, равным 0,3, использующегося в соответствии с настоящим изобретением (34 Å), существенно меньше размера, равного 8 нм, описанного в литературе, как оптимального для обеспечения удовлетворительной производительности при получении любого конкретного продукта реакции ФТ (Фишера-Тропша).

Дополнительный анализ спиртов, полученных при проведении описанных выше реакций Фишера-Тропша, также показывает, что увеличение производительности при получении спирта, если значение отношения Mn/Co находится в соответствии с указанным в настоящем изобретении, распространяется на соединения, обладающие углеродными числами, находящимися в широком диапазоне значений, включая соединения, обладающие длинными углеродными цепями, такими как C₅-C₁₅ и более.

Пример 4 - Получение катализатора.

Определенное количество Co(NO₃)₂·6H₂O и определенное количество Mn(OAc)₂·4H₂O перемешивали в растворе с небольшим количеством воды. Затем эту смесь медленно добавляли к 100 г порошкообразного TiO₂ P25 и перемешивали и получали однородную смесь. Co(NO₃)₂·6H₂O использовали в таком количестве, чтобы обеспечить количество элементарного Co, нанесенного на TiO₂, составляющее 10 мас.%. Полученную пасту/густую массу экструдировали и получали экструдированные пеллеты и затем сушили и прокаливали при 300°C. Характеризацию полученных катализаторов проводили по методикам рентгенографии, химической адсорбции H₂, 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. 4.

Таблица 4

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 5 - Общая методика проведения реакций Фишера-Тропша 1 мл.

Образцы катализатора, находящегося в форме порошка, помещали в обладающий высокой пропускной способностью параллельный реактор и восстанавливали в потоке H₂ (15 ч, 300°C, 100% H₂, атмосферное давление). Подаваемый газ заменяли на смесь водорода и монооксида углерода (H₂/CO=1,8), содержащую 18% азота, и давление поддерживали равным 4,3 МПа. Температуру повышали для обеспечения степени превращения, составляющей 55-65%, и поддерживали в течение всей реакции Фишера-

Тропша. Анализ проводили с помощью ГХ в реальном масштабе времени. Вторую серию исследований катализаторов проводили аналогичным образом, за исключением того, что катализаторы находились в форме экструдатов, а не порошков и значение отношения H_2/CO равнялось 1,5. Результаты представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

	Степень превращения CO , %	Селективность образования метана, %	Селективность образования C_{5+} , %	Доля спиртов (ОН) C_8 , %	Доля спиртов (ОН) C_{10} , %	Доля спиртов (ОН) C_{12} , %
0% Co/5% Mn	0,2	-	-	-	-	-
10% Co (сравнительный)	62,6	4,1	89,9	5,7	6,2	4,2
10% Co/1% Mn (сравнительный)	59,1	4,1	88,4	9,6	10,8	7,0
10% Co/3% Mn	55,5	6,6	68,1	31,7	44,7	27,3
10% Co/5% Mn	66,8	10,5	63,8	36,0	48,9	26,8
10% Co/7,5% Mn	57,6	9,9	64,5	36,0	50,6	30,7
10% Co/10% Mn	53,2	10,9	61,4	34,6	52,4	31,1

Катализаторы исследовали при 42 бар и. д., $H_2:CO=1,8$, ЧОСГ (часовая объемная скорость газа)= 1500 ч^{-1} , исследовали в форме порошков (125-160 мкм), степень превращения: от 53 до 66%.

Таблица 6

	Степень превращения CO , %	Селективность образования метана, %	Селективность образования C_{5+} , %	Доля спиртов (ОН) C_8 , %	Доля спиртов (ОН) C_{10} , %	Доля спиртов (ОН) C_{12} , %
0% Co/5% Mn	0,0	-	-	-	-	-
10% Co (сравнительный)	33,3	4,9	90,3	3,8	3,8	1,8
10% Co/1% Mn (сравнительный)	32,0	3,5	89,1	7,8	8,6	6,2
10% Co/3% Mn	37,5	5,5	70,5	26,9	40,9	27,7
10% Co/5% Mn	35,1	10,9	60,2	32,6	54,4	35,0
10% Co/7,5% Mn	32,2	10,6	59,4	32,4	56,8	36,7

Катализаторы исследовали при 42 бар и. д., $H_2:CO = 1,5$, ЧОСГ = 1500 ч^{-1} , исследовали в форме экструдатов (1,25-3,5 мм), степень превращения: от 32 до 37%.

Также проводили анализ воскообразного продукта и анализ с помощью двумерной ГХ и результаты представлены на фиг. 1. Явно виден обладающий высокой интенсивностью сигнал, соответствующий оксигенату, который содержится в обладающем длинной цепью воскообразном продукте. Интенсивность сигнала, соответствующего C_{17} -ОН, является такой же, как интенсивность сигнала, соответствующего C_{20} -алкану, или более высокой.

Результаты анализа состава восков, полученных с использованием катализаторов в форме порошка, содержащих 0, 1, 3 и 5 мас.% Mn, представлены в табл. 7.

Таблица 7

10% Co/ TiO_2 +	Среднее углеродное число	Полное количество спирта (% мас./мас.)	Полное количество н-парафина (% мас./мас.)
0% Mn (сравнительный)	28	4,6	91,4
1% Mn (сравнительный)	28	10,2	89,8
3% Mn	25	37,4	62,6
5% Mn	27	44,2	55,6

Пример 6 - Катализаторы, обладающие более высоким содержанием/

Два катализатора, обладающие более высокими содержаниями кобальта, составляющими 19 и 25 мас.% кобальта, и содержащие 4 и 6 мас.% марганца соответственно, получали таким же образом, как описано в примере 5. Размер кристаллитов Co_3O_4 , определенный с помощью РГГ (рентгенография) составлял 87 Å (8,7 нм) для катализатора - 25% Co/6% Mn/ TiO_2 , и 88 Å (8,8 нм) для катализатора - 19% Co/4% Mn/ TiO_2 .

Эти катализаторы исследовали по методике, описанной в примере 5, и результаты представлены в табл. 8 и 9.

Таблица 8

	Степень превращения CO, %	Селективность образования метана, %	Селективность образования C ₅₊ , %	Доля спиртов (ОН) C ₈ , %	Доля спиртов (ОН) C ₁₀ , %	Доля спиртов (ОН) C ₁₂ , %
19% Co/4% Mn	57,0	14,3	59,9	31,1	33,0	30,9
25% Co/6% Mn	64,5	17,5	56,5	34,1	38,5	35,1

Катализаторы исследовали при 42 бар и. д., $H_2:CO = 1,8$, ЧОСГ = 1500 ч^{-1} , исследовали в форме порошков (125-160 мкм), степень превращения: от 53 до 66%.

Таблица 9

	Степень превращения CO, %	Селективность образования метана, %	Селективность образования C ₅₊ , %	Доля спиртов (ОН) C ₈ , %	Доля спиртов (ОН) C ₁₀ , %	Доля спиртов (ОН) C ₁₂ , %
19% Co/4% Mn	31,5	14,9	57,4	33,3	32,7	33,8
25% Co/6% Mn	32,8	17,8	53,2	31,6	36,5	37,2

Катализаторы исследовали при 42 бар и. д., $H_2:CO = 1,5$, ЧОСГ = 1500 ч^{-1} , исследовали в форме экстрактов (1,25-3,5 мм), степень превращения: от 32 до 37%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения смеси водорода и монооксида углерода в композицию, содержащую спирты и жидкие углеводороды, осуществляемого по реакции синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает введение смеси водорода и монооксида углерода во взаимодействие с содержащим Co-Mn катализатором на подложке для синтеза Фишера-Тропша, где материал подложки содержащего Co-Mn катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает материал, выбранный из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид циркония и диоксид церия; катализатор на подложке для синтеза содержит кобальт в диапазоне от 5 до 20 мас.% и содержит марганец в диапазоне от 1,5 до 15 мас.%, при этом в содержащем Co-Mn катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша суммарное количество кобальта и марганца составляет менее 30 мас.% в пересчете на чистый элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке; отношение массы марганца к массе кобальта, в пересчете на чистый элемент, составляет 0,2 или более; отношение количества молей водорода к количеству молей монооксида углерода составляет не менее 1; и реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при давлении, находящемся в диапазоне от 1,0 до 10,0 МПа абс.

2. Способ по п.1, в котором материал подложки включает диоксид титана.

3. Способ по п.2, в котором материалом подложки является диоксид титана.

4. 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 чистый элемент, находится в диапазоне от 0,2 до 3,0.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша содержит от 7,5 до 20 мас.% кобальта в пересчете на чистый элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

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

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор для синтеза включает кристаллиты Co_3O_4 , обладающие размером, равным менее 100 Å.

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

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при давлении, равном менее 7,5 МПа абс.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором спиртами являются спирты C₅₊.

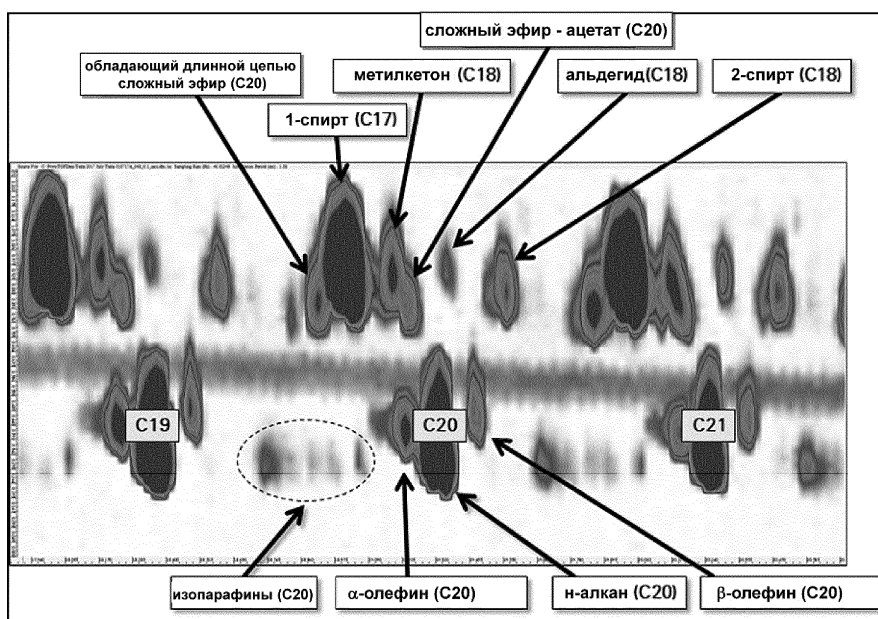
11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь водорода и монооксида углерода представлена в виде смеси синтез-газа.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором отношение массы содержащегося марганца к массе содержащегося кобальта, в пересчете на чистый элемент, составляет 0,3 или более.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша получают путем пропитки.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащий Co-Mn катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает кристаллиты Co_3O_4 , обладающие размером, равным менее 80 Å.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, который имеет селективность образования спиртов, составляющую не менее 15%.



Фиг. 1

