

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

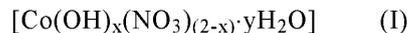
(11) **045106**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.30</p> <p>(21) Номер заявки
202092182</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2019.03.21</p> | <p>(51) Int. Cl. B01J 23/75 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)</p> |
|---|--|

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

- | | |
|---|---|
| <p>(31) 62/646,566</p> <p>(32) 2018.03.22</p> <p>(33) US</p> <p>(43) 2021.02.08</p> <p>(86) PCT/EP2019/057061</p> <p>(87) WO 2019/180125 2019.09.26</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БП П.Л.К. (GB)</p> <p>(72) Изобретатель:
Патерсон Александер Джеймс (GB),
Чжан Чжаожун (US)</p> <p>(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)</p> | <p>(56) WO-A1-2012146950
WO-A2-2010097754
WO-A1-9934917
S. ANGELOV ET AL: "Cobalt hydroxide nitrate hydrate, Co(OH)(NO₃).cntdot.H₂O: a novel double-chain compound with competing interactions", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 31, no. 8, 1 April 1992 (1992-04-01), pages 1514-1517, XP055591095, EASTON, US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic00034a037 Experimental section</p> |
|---|---|

- (57) В изобретении описан способ получения содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша, обладающего хорошими физическими характеристиками и высоким содержанием кобальта. Одним объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает стадии: (а) пропитки материала подложки гидроксонитратом кобальта или его гидратом формулы (I), приведенной ниже, с получением пропитанного материала подложки,



где: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$, (b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки.

B1**045106****045106****B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша и к его применению для реакции Фишера-Тропша. В частности, содержащий кобальт катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша получают с использованием в качестве источника кобальта гидроксонитрата кобальта или его гидрата. Настоящее изобретение также относится к применению содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, полученного этим способом, а также к способу получения гидроксонитрата кобальта или его гидрата, который используют в качестве источника кобальта.

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

Известно, что многие металлы, например, кобальт, никель, железо, молибден, вольфрам, торий, 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 Фишера-Тропша твердую подложку обычно пропитывают содержащим кобальт соединением, которым может являться, например, металлоорганическое соединение или неорганическое соединение (например, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 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. Известны различные методики активации свежего катализатора Фишера-Тропша или регенерации использованного катализатора Фишера-Тропша.

Основное внимание уделяется модификации катализаторов для синтеза Фишера-Тропша с целью улучшения активности и селективности образования углеводородов C_{5+} , в особенности, парафиновых углеводородов. Обычно считается, что селективность образования углеводородов C_{5+} в реакции синтеза Фишера-Тропша увеличивается при проведении реакции при более низких температурах. Путем разработки катализатора, обладающего более высокой активностью, можно обеспечить такую же степень превращения синтез-газа при более низких температурах и одновременно использовать благоприятные результаты улучшенной селективности образования углеводорода C_{5+} . Обладая более высокой активностью катализатор по существу также является средством изменения селективности синтеза Фишера-Тропша путем обеспечения возможности проведения восстановления при рабочей температуре. Также уделяется внимание модификации катализаторов для синтеза Фишера-Тропша с целью увеличения степени превращения синтез-газа или других смесей газообразных водорода и монооксида углерода в углеводороды.

В проведенных ранее исследованиях установлено, что содержание кобальта в катализаторах является фактором, определяющим рабочие характеристики катализаторов для синтеза Фишера-Тропша. Путем проведения стадии пропитки раствором полностью растворившегося содержащего кобальт соединения можно было легко обеспечить содержание кобальта, составляющее вплоть до примерно 10 мас.% кобальта в пересчете на элемент, без ухудшения физических характеристик катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша. Пропитка подложки, представляющей собой порошок или гранулят, таким раствором также обеспечивает получение смеси, которая является подходящей для экструзии. Установлено, что использование более значительных количеств раствора, соответствующих более высоким содержаниям содержащего кобальт соединения, может привести к затруднениям, связанным с консистенцией, что может помешать приемлемому формованию пропитанного материала подложки.

При получении содержащих кобальт экструдатов из имеющихся в продаже предварительно сформованных экструдатов возникает аналогичное затруднение, связанное с ограниченной концентрацией кобальта, которую можно обеспечить в катализаторе на подложке путем проведения одной стадии пропитки. Как описано, например, в WO 2011/062773 и WO 99/34917, при проведения одной стадии пропитки раствором содержащего кобальт соединения невозможно или крайне затруднительно обеспечить содержание металлического кобальта, превышающее 10 мас.%.

По существу для получения экструдатов, обладающих лишь незначительно более высокими содержаниями металла, обычно необходимо проведение множества стадий пропитки, что приводит к существенным дополнительным расходам, как это описано, например, в WO 2016/097402.

Кроме того, использование твердых растворов, содержащих частично нерастворившееся соединение, для которых необходимо меньшие объемы жидкости, может оказывать неблагоприятное влияние на распределение содержащего кобальт соединения в подложке и в некоторых случаях может привести к

получению экструдата, обладающего плохой морфологией и низкой объемной прочностью по отношению к раздавливанию.

В WO 99/34917 описан способ получения экструдата, обладающего значительно более высоким содержанием металлического кобальта, например, составляющим 20 мас.%, путем проведения одной стадии пропитки раствором, содержащим частично нерастворившееся содержащее кобальт соединение ("твердый раствор"). Такой твердый раствор можно получить путем осаждения соединения кобальта и последующего добавления основания к раствору растворимого содержащего кобальт соединения. Хотя с помощью способа, описанного в WO 99/34917, можно получить экструдаты, обладающие более высоким содержанием металлического кобальта, и, таким образом, обеспечить более высокую активность катализатора, чем та, которую можно было ранее обеспечить при проведении одной стадии пропитки, недостатками экструдатов, полученных этим способом, являются низкая объемная прочность по отношению к раздавливанию и плохая морфология.

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

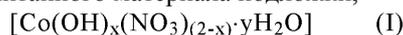
Известно, что гидроксид кобальта обладает худшей растворимостью, чем нитрат кобальта и его гидраты, и поэтому при использовании нитрата кобальта и его гидратов можно обеспечить более высокие концентрации кобальта в единице объема растворителя. Однако нитрат кобальта является гигроскопичным и поэтому после его нанесения на материал подложки в результате поглощения влаги на поверхности в некоторой степени может происходить разбавление металла. При прокаливании происходит существенное уменьшение объема вследствие превращения нитрата кобальта в оксид кобальта и уменьшения количества воды, используемой для кристаллизации, это влияет на плотность кристаллитов оксида в пересчете на единицу площади на поверхности подложки. Полагают, что это приводит к более низким максимальным содержаниям кобальта, которые ранее обеспечивали путем проведения одной стадии пропитки, где в качестве источника кобальта использовали, например, гексагидрат нитрата кобальта.

Сохраняется необходимость в улучшенном способе получения такого обладающего высоким содержанием кобальта катализатора для синтеза Фишера-Тропша путем проведения одной стадии пропитки, что восстановленный катализатор обладает таким преимуществом, как более высокая активность, и при этом сохраняются его хорошие физические характеристики, включая объемную прочность по отношению к раздавливанию, и морфологию. Кроме того, сохраняется необходимость в альтернативном способе получения катализатора для синтеза Фишера-Тропша, который можно использовать в реакциях Фишера-Тропша для улучшения степени превращения и селективности образования углеводородов C₅₊, где эти углеводороды являются наиболее важными для получения композиций топлива.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что содержащий кобальт катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, обладающий высоким содержанием металлического кобальта, например, превышающим 15 мас.%, можно получить путем проведения одной стадии пропитки с использованием в качестве источника кобальта гидроксонитрата кобальта или его гидрата. Это соединение обладает более высоким содержанием кобальта (выраженным в мас.%) и является менее гигроскопичным, чем гексагидрат нитрата кобальта, который давно использовали в качестве наилучшего источника кобальта для получения содержащих кобальт катализаторов для синтеза Фишера-Тропша. Согласно изобретению было установлено, что катализатор для синтеза Фишера-Тропша, получаемый с использованием в качестве источника кобальта гидроксонитрата кобальта, обеспечивает высокую степень превращения и хорошую селективность образования углеводородов C₅₊.

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

(a) пропитки материала подложки гидроксонитратом кобальта или его гидратом формулы (I), приведенной ниже, с получением пропитанного материала подложки,

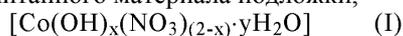


где: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$;

(b) сушки и прокаливании пропитанного материала подложки.

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

(i) пропитки материала подложки гидроксонитратом кобальта или его гидратом формулы (I), приведенной ниже, с получением пропитанного материала подложки,



где: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$;

(ii) получения из пропитанного материала подложки формованных частиц; и

(iii) сушки и прокаливании формованных частиц.

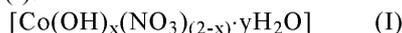
Другими объектами настоящего изобретения является катализатор для синтеза Фишера-Тропша,

полученный или получаемый способом, определенным выше, а также способ превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, в углеводороды, в котором применяют содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша.

Настоящее изобретение относится к способам получения и применению содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша, определенного выше, для повышения селективности способа Фишера-Тропша по отношению к образованию углеводородов C_{5+} и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

Настоящее изобретение относится к применению гидроксонитрата кобальта формулы (I), определенного выше, для увеличения содержания элементарного металлического кобальта в содержащем кобальт катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша, получаемом путем проведения одной стадии пропитки.

Еще одним объектом настоящего изобретения также является способ получения гидроксонитрата кобальта или его гидрата формулы (I):



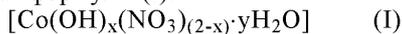
в которой: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$,

указанный способ включает стадию введения гидроксида кобальта в реакцию с нитратом кобальта.

Первым объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает стадии: (a) пропитки материала подложки гидроксонитратом кобальта с получением пропитанного материала подложки; и (b) сушки и прокаливанию пропитанного материала подложки.

Вторым объектом настоящего изобретения является способ получения содержащего кобальт катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, указанный способ включает стадии: (i) пропитки материала подложки гидроксонитратом кобальта с получением пропитанного материала подложки; (ii) получения из пропитанного материала подложки формованных частиц; и (iii) сушки и прокаливанию формованных частиц.

В настоящем изобретении термин "гидроксонитрат кобальта", если не указано иное, означает гидроксонитрат кобальта или его гидрат формулы (I):



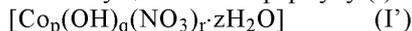
в которой: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$.

В формуле (I) не требуется, чтобы x и y обозначали целые числа, и они часто могут представлять собой значения, которые не являются целыми числами.

В формуле (I) x больше 0 и меньше 2. В некоторых или во всех вариантах осуществления x равен не более 1,5. В некоторых или во всех вариантах осуществления x равен не более 1. В некоторых или во всех вариантах осуществления x равен не менее 0,1. В некоторых или во всех вариантах осуществления x равен не менее 0,2.

В формуле (I) y больше или равен 0 и меньше или равен 6.

В некоторых или во всех вариантах осуществления формулу (I) можно записать, как формулу (I'):



в которой: p , x и y обозначают целые числа больше нуля, $p = (q+r)/2$ и $0 \leq z \leq 6p$.

В некоторых вариантах осуществления p равно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10.

В предпочтительных вариантах осуществления p обозначает целое число больше 1, например, равное от 2 до 10 или от 2 до 8.

В некоторых вариантах осуществления q равно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20.

В предпочтительных вариантах осуществления q обозначает целое число больше 1, например, равное от 2 до 20, от 2 до 16 или от 2 до 12.

В некоторых вариантах осуществления r равно 1, 2, 3, 4 или 5.

В других вариантах осуществления r равно 1, 2 или 3, или r равно 1 или 2.

В некоторых вариантах осуществления z равно от 0,1 до 10, от 0,2 до 8 или от 0,25 до 5.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения гидроксонитрат кобальта выбран из числа следующих: $Co(OH)(NO_3) \cdot H_2O$, $Co_2(OH)_3(NO_3) \cdot 0.25H_2O$ и $Co_7(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

Если не ограничиваться какими-либо конкретными теоретическими соображениями, то можно предположить, что использование гидроксонитрата кобальта, описанного выше в настоящем изобретении, может обеспечить более высокую концентрацию кобальта в пропитываемом растворе, что, в свою очередь, приводит к обеспечению того, что во время проведения стадии пропитки на материал подложки можно нанести большее количество кобальта. Полагают, что это является следствием хорошей растворимости гидроксонитрата кобальта в пропитываемом растворе в комбинации с более высоким выраженным в мас.% количеством кобальта в соединении по сравнению с его количеством в обычных источниках кобальта, таких как гексагидрат нитрата кобальта. Кроме того, гидроксонитрат кобальта формулы (I) обладает более низкой гигроскопичностью, чем, например, гексагидрат нитрата кобальта и это означает, что после проведения пропитки плотность соединения формулы (I) в объеме материале подложки

является более высокой. Это дает возможность обеспечения увеличенного содержания элементарного кобальта в катализаторе на подложке путем проведения одной стадии пропитки.

В настоящем изобретении термины "пропитка", "пропитывание", "пропитанный" или родственные термины означают приведение в соприкосновение материала подложки, такой как предварительно сформованная частица/экструдат, или подложки, представляющей собой порошок или гранулят, с раствором гидроксонитрата кобальта, проводимое до сушки и для обеспечения осаждения содержащего гидроксонитрата кобальта.

В зависимости от концентрации гидроксонитрата кобальта в растворителе раствор для пропитки может представлять собой раствор полностью растворившегося или не полностью растворившегося соединения. Однако согласно изобретению было установлено, что для обеспечения хорошей диспергируемости гидроксонитрата кобальта на материале подложки необязательно проводить пропитку раствором полностью растворившегося гидроксонитрата кобальта, преимущества настоящего изобретения также можно обеспечить в случае, когда используют раствор частично нерастворившегося гидроксонитрата кобальта.

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

В настоящем изобретении термин "предварительно сформованная" подложка или "сформованная частица" означает твердую подложку, которой придали форму (например, путем экструзии), подходящую для пропитки, например путем пропитки по влагоемкости. Предварительно сформованная подложка может обладать, например, геометрически симметричной формой, примеры которой включают цилиндр, сферу, цилиндрическое двудольное тело, цилиндрическое трехдольное тело, цилиндрическое четырехдольное тело или полый цилиндр. Предпочтительно, если предварительно сформованную подложку не подвергали какой-либо пропитке для введения в нее содержащих кобальт соединений или любых других материалов и стадия пропитки (а) является единственной стадией, на которой содержащее кобальт соединение вводят в материал подложки до проведения прокаливания на стадии (b). Однако можно использовать предварительно сформованные подложки, которые подвергали предварительной обработке, например, для введения промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, связующих или других добавок. Предварительная обработка предварительно сформованной подложки может также включать физическую предварительную обработку, такую как гранулирование, проводимое до получения сформованной твердой подложки.

В настоящем изобретении термин "материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят" означает, что материал подложки представляет собой сыпучие частицы или что частицы материала подложки подвергли гранулированию с приданием определенной формы (например, сферической), обладающей размерами в некотором диапазоне. В контексте настоящего изобретения порошок или гранулят находится в такой форме, которая является подходящей для пропитки раствором гидроксонитрата кобальта и последующей экструзии. Предпочтительно, если материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят, при использовании в качестве исходного материала в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, не подвергали какой-либо пропитке для введения содержащего кобальт соединения или любых других материалов. Альтернативно и дополнительно, предпочтительно, если стадия пропитки (а), описанная в первом объекте настоящего изобретения, или стадия (i), описанная во втором объекте настоящего изобретения, является единственной стадией, на которой содержащее кобальт соединение вводят в материал подложки до проведения прокаливания на стадии (b), описанной в первом объекте настоящего изобретения, или на стадии (iii), описанной во втором объекте настоящего изобретения. Однако можно использовать материалы подложки, представляющие собой порошки или грануляты, которые подвергали предварительной обработке, например, для введения промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, связующих или других добавок. Предварительная обработка материалов подложки, представляющих собой порошки или грануляты, может также включать физическую предварительную обработку, такую как просеивание.

Предпочтительные материалы подложки в основном не содержат примеси металлов или элементов, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на каталитическую активность системы. Предпочтительные материалы подложки обладают чистотой, составляющей не менее 95% мас./мас., более предпочтительно не менее 99% мас./мас. Предпочтительно, если количество примесей составляет ме-

нее 1% мас./мас., более предпочтительно менее 0,60% мас./мас. и наиболее предпочтительно менее 0,30% мас./мас. Предпочтительно, если объем пор подложки составляет более 0,20 мл/г и более предпочтительно более 0,5 мл/г. Средний радиус пор материала подложки (до пропитки гидроксонитратом кобальта) составляет от 10 до 500 Å, предпочтительно от 15 до 100 Å, более предпочтительно от 20 до 80 Å и наиболее предпочтительно от 25 до 40 Å. Предпочтительно, если БЭТ-поверхность (удельная поверхность, определяемая 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" - Методика определения с помощью адсорбции газов. 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.

В предпочтительных вариантах осуществления, в которых в качестве исходного материала используют материал подложки, представляющий собой порошок, порошок обладает медианным диаметром частиц (d50), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм. Диаметр частиц (d50) можно надлежащим образом определить с помощью анализатора размеров частиц (например, анализатора размеров частиц Microtrac S3500).

В предпочтительных вариантах осуществления, в которых материал подложки находится в форме гранулята, медианный диаметр частиц (d50) находится в диапазоне от 300 до 600 мкм.

Если материал подложки находится в форме порошка или гранулята, то при проведении стадии пропитки можно получить пропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят. В соответствии со вторым объектом настоящего изобретения такую пропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят, затем на стадии (ii) можно подвергнуть формованию и получить формованную частицу до проведения сушки и прокаливания на стадии (iii). В одном варианте осуществления второго объекта настоящего изобретения пропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят, экструдуют и получают экструдат до проведения сушки и прокаливания на стадии (iii).

Альтернативно, если материал подложки находится в форме порошка или гранулята, то в соответствии с первым объектом настоящего изобретения при проведении пропитки на стадии (a) можно получить пропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят, эту пропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят, можно подвергнуть сушке и прокаливанию на стадии (b) и получить прокаленный порошок или гранулят, затем прокаленный порошок или гранулят можно подвергнуть формованию и получить формованную частицу, например, подвергнуть экструзии и получить экструдат.

В вариантах осуществления, в которых материал подложки находится в форме сформованной частицы, например, экструдата, в соответствии с первым объектом настоящего изобретения при проведении пропитки на стадии (a) можно получить пропитанную сформованную частицу, например, пропитанный экструдат, до проведения сушки и прокаливания на стадии (b).

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

На концентрацию гидроксонитрата кобальта в пропитывающем растворе не налагаются специальные ограничения. Если материал подложки, представляющий собой порошок или гранулят, пропитывают и затем непосредственно проводят стадию экструзии, то предпочтительно, если количество пропитывающего раствора является подходящим для получения экструдруемой пасты. В некоторых или во всех вариантах осуществления концентрация пропитывающего раствора является достаточной для обеспе-

чения в предназначенном для синтеза катализаторе на подложке содержания кобальта, составляющего 15 мас.% или более, предпочтительно содержания кобальта, составляющего от 15 до 20 мас.% (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке. Подходящая концентрация содержащего кобальт соединения составляет, например, от 0,1 до 15 моль/л.

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

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

Если проводят пропитку материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, то порошок или гранулят можно смешать с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например, путем добавления порошка или гранулята в емкость, содержащую пропитывающий раствор, или наоборот, и перемешивания полученного раствора. Если после пропитки порошка или гранулята непосредственно проводят стадию экструзии, то смесь порошка или гранулята и пропитывающего раствора можно дополнительно обработать, если она еще не находится в форме, подходящей для экструзии. Так, например, смесь можно растереть для уменьшения количества более крупных частиц, которые может быть затруднительно экструдировать, или содержание которых может другим образом ухудшать физические характеристики полученного экструдата. Растирание обычно включает получение пасты, которая является подходящей для формования путем экструзии. В контексте настоящего изобретения для растирания можно использовать любое подходящее оборудование для растирания или замешивания, известное специалисту в данной области техники. Так, например, в некоторых случаях подходящим может являться использование пестика и ступки, тогда как в других случаях подходящим может являться использование смесителя Vinci или устройства для растирания Simpson. Растирание проводят в течение промежутка времени, достаточного для обеспечения необходимой консистенции, в некоторых или во всех вариантах осуществления его можно проводить в течение промежутка времени, составляющего от 3 до 90 мин, например, в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 30 мин. Растирание обычно проводят в диапазоне температур, включающем температуру окружающей среды. Диапазон температур, предпочтительный для растирания, составляет от 15 до 50°C. Предпочтительно, если растирание можно провести при давлении окружающей среды. Содержание растворителя в смеси до проведения экструзии при необходимости можно регулировать, например, с помощью растворителя, использовавшегося для пропитки, чтобы получить экструдированную пасту. Как указано выше в настоящем изобретении, следует понимать, что полное удаление связанного растворителя из пропитывающего раствора для обеспечения полного осаждения можно провести после экструзии.

В ходе проведения стадии экструзии можно получить сформованный экструдат. Экструдат может обладать, например, геометрически симметричной формой, примеры которой включают цилиндр, сферу, цилиндрическое двудольное тело, цилиндрическое трехдольное тело, цилиндрическое четырехдольное тело или полый цилиндр.

В вариантах осуществления, в которых проводят прокалывание 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 формованных частиц, например, путем экструзии. Так, например, экструдированную пасту можно получить путем объединения прокаленного порошка или гранулята с подходящим растворителем, например, с растворителем, использующимся для пропитки, предпочтительно с водным растворителем, и растирания, как это описано выше.

В соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, получение катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша включает стадию прокалывания. Как указано выше, прокалывание необходимо для превращения гидроксонитрата кобальта, которым пропитан материал подложки, в оксид кобальта. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением прокалывание приводит к термическому разложению гидроксонитрата кобальта, а не только к удалению связанного растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, как это происходит 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, предпочтительно находящейся в диапазоне от 150 до 700°C. В вариантах осуществления прокаливание на стадии (b), соответствующей первому объекту настоящего изобретения, или на стадии (iii), соответствующей второму объекту настоящего изобретения, проводят при температуре, равной не ниже 250°C, предпочтительно равной от 275 до 500°C. Прокаливание можно провести в виде части объединенной процедуры, где прокаливание и восстановительную активацию катализатора для синтеза с получением восстановленного катализатора для синтеза проводят в одном и том же реакторе.

Согласно изобретению установлено, что способ, предлагаемый в настоящем изобретении, является особенно подходящим для увеличения содержания кобальта в катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша. Содержание кобальта в предназначенном для синтеза катализаторе на подложке, полученное при проведении стадии пропитки, предлагаемой в настоящем изобретении, предпочтительно составляет 10 мас.%, 11 мас.%, 12 мас.%, 13 мас.%, 14 мас.%, 15 мас.%, 16 мас.%, 17 мас.% или 18 мас.% или более (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу катализатора для синтеза. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения для катализатора для синтеза, полученного способом, предлагаемым в настоящем изобретении, диапазоном концентраций кобальта является составляющий от 15 до 20 мас.% (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу катализатора для синтеза. Для специалиста в данной технике должно быть очевидно, что содержание кобальта в пересчете на элемент в катализаторе для синтеза можно легко определить с помощью методик рентгеновской флуоресценции (РФЛ). Кроме того, для специалиста в данной технике должно быть очевидно, что идентификацию содержащего кобальт соединения или соединений других типов, нанесенных на материал подложки или содержащихся в нем, можно провести с помощью методик рентгенографии (РГГ), в частности, с помощью методик порошковой рентгенографии (ПРГГ).

Катализатор на подложке для синтеза Фишера-Тропша, полученный в соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, и/или связующих. Промоторы обычно добавляют для содействия восстановлению оксида кобальта с получением металлического кобальта, предпочтительно при более низких температурах. В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения один или большее количество промоторов выбраны из числа следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси. Предпочтительно, если промотором является марганец. Если промотор содержится, то один или большее количество промоторов обычно используют при полном количестве, составляющем от 0,1 до 3 мас.% (в пересчете на элемент) в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

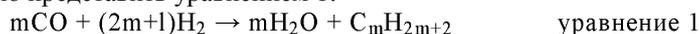
Добавление промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, или связующих можно провести на нескольких стадиях способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Предпочтительно, если промотор, средства, улучшающие диспергирование, средства, придающие прочность, и/или связующие добавляют во время проведения стадии пропитки.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает получение катализатора на подложке для синтеза Фишера-Тропша, обладающего высоким содержанием кобальта, например, составляющим не менее 15 мас.%. В соответствии с этим восстановленный катализатор для синтеза, полученный способом, предлагаемым в настоящем изобретении, может обладать соразмерно более высокой активностью в реакциях Фишера-Тропша.

Поэтому настоящее изобретение также относится к содержащему кобальт катализатору для синтеза Фишера-Тропша, полученному или получаемому способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

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

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



Как описано выше в настоящем изобретении, неожиданно установлено, что способом, предлагаемым в настоящем изобретении, можно получить катализатор для синтеза Фишера-Тропша, обеспечи-

вающий высокую селективность образования углеводородов C_{5+} . Кроме того, установлено, что по меньшей мере в некоторых вариантах осуществления катализатор обладает превосходной каталитической активностью.

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

Настоящее изобретение также относится к применению содержащего кобальт катализатора или катализатора для синтеза Фишера-Тропша, определенного выше в настоящем изобретении, для получения углеводородов C_{5+} и/или увеличения степени превращения в способе Фишера-Тропша.

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

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

Гидроксонитрат кобальта можно получить по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники. Так, например, гидроксонитрат кобальта можно получить путем регулируемого гидролиза $Co(NO_3)_2$ в растворе гидроксида натрия, как это описано в публикации L Markov et al., *Thermochim Acta*, 1986, 106, pages 283 to 292. Альтернативно, гидроксонитрат кобальта можно получить с использованием $NaHCO_3$ и мочевины в качестве реагентов для проведения гидролиза, как это описано в публикации K. Petrov et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 101, pages 145 to 153. Тем не менее, настоящее изобретение также относится к другому способу получения гидроксонитрата кобальта, описанному ниже.

Таким образом, другим объектом настоящего изобретения является способ получения гидроксонитрата кобальта или его гидрата, описанного выше. Этот способ получения гидроксонитрата кобальта или его гидрата включает стадию введения гидроксида кобальта в реакцию с нитратом кобальта. Предпочтительно, если реакцию проводят в растворе, более предпочтительно в водном растворе (например, в деионизированной воде) при температуре, равной комнатной температуре или выше.

Предпочтительно, если реакцию проводят при температуре, равной от 40 до 80°C, более предпочтительно от 50 до 70°C, наиболее предпочтительно от 55 до 65°C.

В некоторых вариантах осуществления гидроксид кобальта и нитрат кобальта вводят во взаимодействие в растворе при перемешивании (например, при энергичном перемешивании) в течение промежутка времени, достаточного для протекания реакции. Так, например, гидроксид кобальта и нитрат кобальта можно вводить во взаимодействие в растворе в течение не менее 10 мин, например, в течение от 10 мин до 2 ч, например, от 30 до 90 мин, например, от 50 до 75 мин. За протеканием реакции обычно можно следить путем наблюдения изменения окраски от ярко-красной до фиолетовой.

Предпочтительно, если при получении гидроксонитрата кобальта отношение количества молей нитрата кобальта к количеству молей гидроксида кобальта составляет от 1:1 до 5:1, более предпочтительно, если оно находится в диапазоне от 2:1 до 4:1. В некоторых случаях нитрат кобальта может находиться в форме гексагидрата нитрата кобальта.

В некоторых вариантах осуществления гидроксид кобальта и нитрат кобальта вводят в реакцию в присутствии азотной кислоты. В этих вариантах осуществления предпочтительно, если при получении отношение количества молей гидроксида кобальта к количеству молей азотной кислоты составляет от 1:1 до 5:1, более предпочтительно от 2:1 до 5:1.

Еще одним объектом настоящего изобретения также является применение гидроксонитрата кобальта для увеличения содержания элементарного металлического кобальта в содержащем кобальт катализаторе на подложке для синтеза Фишера-Тропша, который является получаемым путем проведения одной стадии пропитки.

Настоящее изобретение дополнительно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры, которые являются лишь иллюстративными. В примерах степень превращения CO определена, как (количес-

во молей использовавшегося СО)/(количество молей содержащей СО загрузки)×100, и селективность по углероду определена, как (количество молей СО, соответствующее определенному продукту)/количество молей вступившего в превращение СО)×100. 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.

Настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью приведенных ниже примеров и со ссылкой на приведенный ниже чертеж.

На чертеже: ПРГГ (порошковая рентгенограмма) (сверху) и результаты, полученные при идентификации фаз (снизу), для экструдата, полученного способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

Примеры

Пример 1 - получение гидроксонитрата кобальта из гидроксида кобальта и нитрата кобальта.

Отвешивали заранее заданное количество деионизированной воды и добавляли необходимое количество гексагидрата нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и твердые вещества растворяли при энергичном перемешивании при 60°C. К раствору добавляли гидроксид кобальта ($\text{Co}(\text{OH})_2$) в таком количестве, чтобы обеспечить молярное отношение $\text{Co}(\text{OH})_2:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, составляющее 1:3. Раствор выдерживали при перемешивании при температуре, равной 60°C, в течение 60 мин, при этом окраска раствора изменялась от ярко-красной до фиолетовой.

Пример 2 - получение гидроксонитрата кобальта из гидроксида кобальта, нитрата кобальта и азотной кислоты.

В стеклянный реактор, снабженный нагревательным устройством и системой для регулируемого перемешивания, отвешивали заранее заданное количество деионизированной воды и добавляли необходимое количество азотной кислоты. К раствору добавляли гидроксид кобальта ($\text{Co}(\text{OH})_2$) в таком количестве, чтобы обеспечить молярное отношение $\text{HNO}_3:\text{Co}(\text{OH})_2$, составляющее 1:2, и твердые вещества растворяли при энергичном перемешивании. Затем к раствору добавляли гексагидрат нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в таком количестве, чтобы обеспечить молярное отношение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Co}(\text{OH})_2$, составляющее 1:1. Полученный раствор нагревали до 60°C и выдерживали при перемешивании при 60°C в течение 60 мин, при этом окраска раствора изменялась от ярко-красной до фиолетовой.

Пример 3 - получение катализатора в форме экструдатов.

Отвешивали соответствующее количество порошкообразного диоксида титана (Evonik Aeroxide P25), чтобы получить такое отношение массы элементарного кобальта (Co), содержащегося в растворе, полученном в примере 1 или 2, в массе диоксида титана, которое обеспечивает выраженное в мас.% количество кобальта в готовом экструдате, составляющее 20 мас.%. Раствор, полученный в примере 1 или 2, при перемешивании медленно добавляли к диоксиду титана, чтобы таким образом уменьшить объем порошка. Затем смесь переносили в механический смеситель (смеситель Vinci или устройства для растирания Simpson) и перемешивали с получением экструдированной пасты. Влажность пасты регулировали путем добавления количества воды, необходимого для получения экструдированной пасты. Затем смесь экструдировали и получали необработанные экструдаты, обладающие необходимыми геометрическими размерами. Экструдаты сушили и прокаливали использованием следующей программы: при 60°C в течение 5 ч, при 120°C в течение 5 ч, при 300°C в течение 2 ч; скорость нагрева в промежутке между разными температурами составляла 2,0°C/мин.

На чертеже представлена ПРГГ экструдатов, высушенных при 120°C. Явно видны линии, соответствующие гидрату гидроксонитрата кобальта, а также разным формам оксида титана (анатаза и рутила) и гидрату нитрата кобальта. Гидроксид кобальта ($\text{Co}(\text{OH})_2$), используемый для синтеза, не обнаружен, это указывает на полное превращение этого соединения.

Пример 4 - применение катализатора в форме экструдатов в реакции синтеза Фишера-Тропша.

Перед проведением реакции частицы кобальта, содержащиеся в находящемся в форме экструдатов катализаторе, полностью восстанавливали с использованием водорода с получением металлического кобальта. Находящиеся в газовой фазе продукты анализировали с помощью встроенного ГХ (газовый хроматограф), снабженного детектором ПИД (пламенный ионизационный детектор). Жидкие продукты собирали в криогенные контейнеры и анализировали вне технологической линии. Рабочие условия и результаты проведения реакции являлись следующими:

Объемная скорость:	1250 ч ⁻¹
Давление при проведении реакции:	42 бар и. д.
Молярное отношение H_2/CO :	1,8
Продолжительность обработки:	600 ч
Средняя температура проведения реакции:	192°C
Средняя степень превращения СО:	64,29%
Средняя селективность превращения СО в углеводороды C_5+ :	86,76%
Средняя селективность превращения СО в метан:	7,02%

Сравнительный пример 1 - получение катализатора в форме экструдатов с использованием в качестве источника кобальта обычного гексагидрата нитрата кобальта.

Отвешивали заранее заданное количество гексагидрата нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и при комнатной температуре растворяли в минимальном количестве воды и получали прозрачный раствор. К этому раствору добавляли заранее заданное количество порошкообразного диоксида титана (Evonik Aeroxide P25). Затем смесь переносили в механический смеситель (смеситель Vinci или устройства для растирания Simpson) и перемешивали с получением пасты. Влажность пасты регулировали путем добавления количества воды, необходимого для получения экструдированной пасты. Затем смесь экструдировали и получали необработанные экструдаты, обладающие необходимыми геометрическими размерами. Экструдаты сушили и прокаливали использованием следующей программы: при 60°C в течение 5 ч, при 120°C в течение 5 ч, при 300°C в течение 2 ч; скорость нагрева в промежутке между разными температурами составляла $2,0^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученный катализатор содержал 10 мас.% металлического Co, это соответствует максимальному содержанию Co, обеспечиваемому путем обычных методик.

Сравнительный пример 2 - применение обычного катализатора в форме экструдатов в реакции синтеза Фишера-Тропша.

Перед проведением реакции частицы кобальта, содержащиеся в находящемся в форме экструдатов катализатора, полностью восстанавливали с использованием водорода с получением металлического кобальта. Находящиеся в газовой фазе продукты анализировали с помощью встроенного ГХ, снабженного детектором ПИД. Жидкие продукты собирали в криогенные контейнеры и анализировали вне технологической линии. Рабочие условия и результаты проведения реакции являлись следующими:

Объемная скорость:	1250 ч ⁻¹
Давление при проведении реакции:	42 бар и. д.
Молярное отношение H_2/CO :	1,8
Продолжительность обработки:	600 ч
Средняя температура проведения реакции:	199,5 $^\circ\text{C}$
Средняя степень превращения CO:	63,52%
Средняя селективность превращения CO в углеводороды C_5+ :	84,13%
Средняя селективность превращения CO в метан:	8,33%

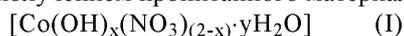
Не получали катализатор для синтеза Фишера-Тропша с использованием $\text{Co}(\text{OH})_2$ вследствие его плохой растворимости в воде.

Приведенные выше результаты показывают применимость катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, в способе Фишера-Тропша. Сопоставление рабочих характеристик катализатора, содержащего 10 мас.% Co, полученного по обычным методикам (сравнительный пример 2), и катализатора, содержащего 20 мас.% Co, полученного в соответствии с настоящим изобретением (пример 4), явно показывает, что катализатор, полученный в соответствии с настоящим изобретением, является лучшим. В примере 4 показано, что средняя степень превращения CO составляет 64,29% при 192°C , тогда как при использовании катализатора, полученного в сравнительном примере 2, степень превращения CO составляет лишь 63,52% при $199,5^\circ\text{C}$. Более низкая температура проведения реакции, необходимая в примере 4, по сравнению с температурой, необходимой в сравнительном примере 2, обеспечивает более низкую селективность образования метана (7,02% вместо 8,33%) и более высокую селективность образования углеводородов C_5+ (86,76% вместо 84,13%), что является крайне желательным при проведении способа Фишера-Тропша.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

(a) пропитки материала подложки-диоксида титана гидроксонитратом кобальта или его гидратом формулы (I), приведенной ниже, с получением пропитанного материала подложки,

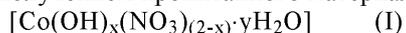


где: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$,

(b) сушки и прокаливания пропитанного материала подложки.

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

(i) пропитки материала подложки-диоксида титана гидроксонитратом кобальта или его гидратом формулы (I), приведенной ниже, с получением пропитанного материала подложки,



где: $0 < x < 2$ и $0 \leq y \leq 6$;

(ii) получения из пропитанного материала подложки-диоксида титана формованных частиц; и

(iii) сушки и прокаливания формованных частиц.

3. Способ по п.1 или 2, в котором x равен не более 1,5, предпочтительно равен не более 1.

4. Способ по п.2, в котором на стадии (ii) формованные частицы получают путем экструзии.

5. Способ по п.1, в котором материал подложки находится в форме порошка или гранулята и на

стадии пропитки (а) получают пропитанную подложку, представляющую собой порошок или гранулят, и на стадии прокаливания (б) получают прокаленный порошок или гранулят, при этом способ дополнительно включает экструзию прокаленного порошка или гранулята с получением экструдата.

6. Способ по п.4 или 5, в котором материал подложки находится в форме порошка, обладающего медианным диаметром частиц (d_{50}), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм; или в котором материал подложки находится в форме гранулята, обладающего медианным диаметром частиц (d_{50}), равным от 300 до 600 мкм.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором средний радиус пор материала подложки до проведения пропитки находится в диапазоне от 10 до 500 Å, предпочтительно от 15 до 100 Å, более предпочтительно от 20 до 80 Å и наиболее предпочтительно от 25 до 40 Å.

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

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки предварительно не пропитывали содержащим кобальт соединением и стадия пропитки способа является единственной стадией, на которой содержащее кобальт соединение вводят в материал подложки до проведения прокаливания.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором стадия пропитки обеспечивает получение катализатора для синтеза, содержащего 10 мас.% кобальта или более, предпочтительно 15 мас.% кобальта или более, например, от 15 до 20 мас.% кобальта, в пересчете на элемент, в пересчете на полную массу предназначенного для синтеза катализатора на подложке.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки пропитывают водным раствором или суспензией гидроксонитрата кобальта.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором материал подложки, включает материал, выбранный из числа любых следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, оксид галлия, диоксид циркония, диоксид титана, оксид магния, оксид цинка и их смеси, предпочтительными являются диоксид титана или смеси, содержащие диоксид титана.

13. Способ по п.12, в котором материалом подложки является диоксид титана и выбран из числа следующих: диоксид титана в форме анатаза, диоксид титана в форме рутила, диоксид титана в форме брукита и их комбинации.

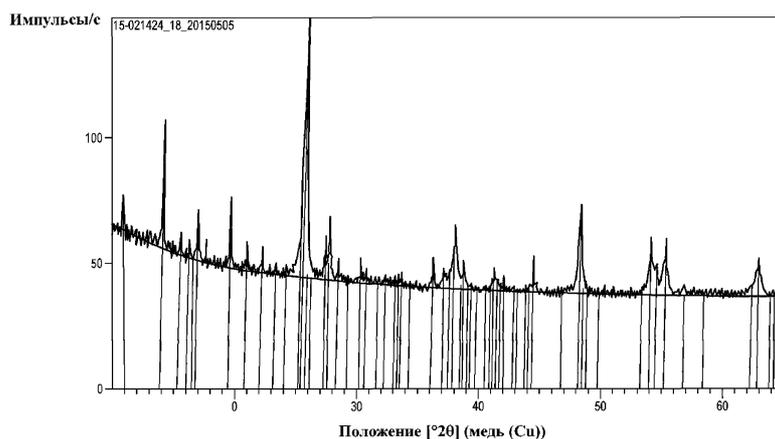
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором полученный содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, и/или связующих, предпочтительно, один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, и/или связующих, или их предшественников, включают во время проведения стадии пропитки.

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

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

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором прокаливание проводят при температуре не ниже 250°C, предпочтительно равной от 275 до 500°C.

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



Перечень пиков	
04-002-8286	TiO_2 (анатаз)
04-002-8285	TiO_2 (рутил)
00-048-0091	$\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
00-025-1219	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Положение [°2θ] (медь (Cu))



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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