



(51) МПК

B01J 37/02 (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)*B01J 37/16* (2006.01)*B01J 23/75* (2006.01)*B01J 23/755* (2006.01)*C07C 1/04* (2006.01)*C07C 5/02* (2006.01)*C10G 2/00* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011135465/04, 23.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.02.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

26.02.2009 US 61/155,781;

26.02.2009 ZA 2009/01400

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2013 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 27.05.2014 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SUN S et al: «Active Co/SiO₂ Catalysts Prepared from Mixing Precursors for Slurry Phase Fischer-Tropsch Synthesis» CHEMISTRY LETTERS Vol.28 No.4, 343-344 p., 1999. US 2004048937 A1, 11.03.2004. EA 8584 B1, 29.06.2007. WO 0176734 A1, 18.10.2001. VAN DW LOOSDRECHT J ET AL: «Preparation and properties of supported cobalt (см. прод.)»

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 26.09.2011

(86) Заявка РСТ:
IB 2010/050783 (23.02.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/097754 (02.09.2010)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж 3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Соболеву А.Ю.

(72) Автор(ы):

ТЕРОРД Роберт Йохан Андреас Мария (NL),

КРАМЕР Лукас Лаурентиус (NL)

(73) Патентообладатель(и):

СЭСОЛ ТЕКНОЛОДЖИ

(ПРОПРИЕТЕРИ) ЛИМИТЕД (ZA)

 C 2
 0 0 7 7 0 0
 2 5 1 7 1 5
 R U

 R U
 2 5 1 7 7 0 0
 C 2

(54) КАТАЛИЗАТОРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области катализа. Описаны способы приготовления предшественника катализатора, включающие на первой стадии приготовления пропитку частиц носителя для катализатора органическим соединением кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного промежуточного

продукта, прокаливание пропитанного промежуточного продукта при температуре прокаливания не выше 400°C с получением прокаленного промежуточного продукта; и затем на второй стадии приготовления пропитку прокаленного промежуточного продукта первой стадии неорганической солью кобальта в

пропиточной жидкости с образованием пропитанного носителя и прокаливание пропитанного носителя с получением предшественника катализатора, причем ни одну из неорганических солей кобальта, использованных на второй стадии приготовления,

не используют на первой стадии приготовления. Описаны синтезы углеводородов в присутствии катализаторов, полученных описанным выше способом. Технический результат - увеличение активности катализатора. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 5 табл., 11 пр.

(56) (продолжение):

catalysts for Fischer-Tropsch synthesis» APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCINCE, AMSTERDAM, NL. Vol.15 no.2, 365-376 pages, 13.03.1997. KRAUM M ET AL: «Fischer-Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance», APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCINCE, AMSTERDAM, NL. Vol.186 no.1-2, 189-200 pages, 04.10.1999. WO 02089978 A1, 14.11.2002. US 2005026776 A1, 03.02.2005. US 5945459 A, 31.08.1999. US 2003111391 A1, 19.06.2003. WO 1994001216 A1, 20.01.1994. RU 2326101 C1, 10.06.2008. RU 2318594 C2, 10.03.2008. RU 2337752 C2, 10.11.2008

R U 2 5 1 7 7 0 0 C 2

R U 2 5 1 7 7 0 0 C 2



(51) Int. Cl.

B01J 37/02 (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)*B01J 37/16* (2006.01)*B01J 23/75* (2006.01)*B01J 23/755* (2006.01)*C07C 1/04* (2006.01)*C07C 5/02* (2006.01)*C10G 2/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011135465/04, 23.02.2010**(24) Effective date for property rights:
23.02.2010

Priority:

(30) Convention priority:

26.02.2009 US 61/155,781;**26.02.2009 ZA 2009/01400**(43) Application published: **10.04.2013 Bull. № 10**(45) Date of publication: **27.05.2014 Bull. № 15**(85) Commencement of national phase: **26.09.2011**

(86) PCT application:

IB 2010/050783 (23.02.2010)

(87) PCT publication:

WO 2010/097754 (02.09.2010)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij bul'var, 11, ehtazh 3,
"Goulingz Internehshnl Ink.", Sobolevu A.Ju.**

(72) Inventor(s):

**TERORD Robert Jokhan Andreas Marija (NL),
KRAMER Lukas Laurentius (NL)**

(73) Proprietor(s):

**SEhSOL TEKNOLODZhI (PROPRIETARI)
LIMITED (ZA)**(54) **CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysis. Described are methods of preparing a catalyst precursor, the first preparation step of which involves impregnating catalyst support particles with an organic cobalt compound in an impregnating liquid to form an impregnated intermediate product, calcining the impregnated intermediate product at calcination temperature not higher than 400°C to obtain a calcined intermediate product; and the second preparation step of which involves im-

pregnating the calcined intermediate product from the first step with an inorganic cobalt salt in an impregnating liquid to form an impregnated support and calcining the impregnated support to obtain a catalyst precursor, wherein neither of the inorganic cobalt salts used at the second preparation step is used at the first preparation step. Described is synthesis of hydrocarbons in the presence of catalysts obtained using said method.

EFFECT: high catalyst activity.

20 cl, 5 tbl, 11 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Данное изобретение относится к катализаторам. Оно относится, в частности, к способу приготовления предшественника катализатора и способу приготовления катализатора, который можно использовать, например, в синтезе углеводородов (в том числе в синтезе Фишера-Тропша (ФТ)) и в реакциях гидрирования.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Приготовление предшественников катализаторов путем пропитки металлами носителей для катализаторов с использованием различных методик пропитки хорошо известно специалистам в данной области. Полученные пропитанные носители затем обычно сушат и прокаливают и получают предшественники катализаторов, а предшественники затем восстанавливают для получения катализатора.

В частности заявителям известно, что, как описано в EP 0736326 B1, катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе пропитанного оксида алюминия можно синтезировать, например, путем пропитки фазой водной суспензии соли кобальта, например гексагидрата нитрата кобальта, носителя из оксида алюминия в сочетании с сушкой пропитанного носителя, последующим прокаливанием полученного пропитанного носителя в кипящем слое, получением предшественника катализатора и затем восстановлением предшественника и получением катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Катализаторы содержат кобальт, диспергированный на носителе. Высокого содержания кобальта, достаточного для получения нужной высокой каталитической активности, можно легко достичь с помощью пропитки солью кобальта, при необходимости путем повторения стадии пропитки солью кобальта. Сообщалось, что использование органических соединений металлов или органических добавок во время пропитки может способствовать повышению каталитической активности нанесенных металлических катализаторов. Например, в US 5856260 указано, что использование смесей полиолов и солей металлов во время пропитки приводит к повышенной каталитической активности.

Van de Loosdrecht et. al. (Applied Catalysis A : General, Volume 150, Number 2, 13 March 1997, pp 365-376 (12)) сообщили, что при приготовлении кобальтовых катализаторов с низким содержанием кобальта (2.5% Co) пропиткой с использованием Со-ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) или кобальт-аммоний цитрата получают сначала очень малые частицы оксида кобальта. Эти малые частицы оксида реагируют в ходе термообработки в восстанавливающем газе с носителем - оксидом алюминия с образованием алюмината кобальта, который не активен в синтезе Фишера-Тропша. В катализаторах с более высоким содержанием кобальта (5% Co), приготовленных способом двухстадийной пропитки с использованием на обеих стадиях кобальт-аммоний цитрата, получены более крупные частицы оксида кобальта с более высокой способностью к восстановлению, что приводит к приемлемой активности, но более низкой по сравнению с эталонным катализатором с близким содержанием кобальта, приготовленным пропиткой только одним нитратом кобальта.

Использование органических соединений при пропитке приводит к низкому содержанию металла из-за ограниченной растворимости и высокой вязкости пропиточного раствора. Во многих каталитических реакциях низкое содержание металла не обеспечивает достаточно высокой активности, что обусловлено, среди других факторов, низкой способностью таких катализаторов к восстановлению.

Kraum and Baern (Applied Catalysis A : General 186 (1999) 189-200) изучали активность катализаторов, нанесенных на оксид титана, с содержанием 12% кобальта, приготовленных многократной пропиткой различными органическими соединениями

кобальта, включая ацетилацетонат кобальта (III), ацетат кобальта, оксалат кобальта и кобальт-EDTA. Каждый катализатор пропитывали многократно с использованием только одного органического соединения кобальта. В этой работе достигли достаточно высокого содержания металла в результате многократных циклов пропитки, что
5 компенсирует низкую растворимость органических соединений кобальта. Однако проведение многих циклов пропитки при приготовлении катализатора может быть экономически не выгодным.

В US 6822008 B2 приведено использование двух разных предшественников металлов, нанесенных по отдельности на носитель таким образом, что первая порция нанесенного
10 металла восстанавливается значительно легче, чем вторая порция. Например, вначале наносят гексагидрат нитрата кобальта и затем наносят ацетат кобальта. Второй предшественник кобальта может быть органической солью кобальта типа ацетата кобальта. Однако в US 6822008 B2 не указано на увеличение дисперсности кобальта или повышение активности в синтезе ФТ.

15 Таким образом, объектом настоящего изобретения является предложение предшественника катализатора и/или катализатора, в которых были бы преодолены некоторые описанные выше недостатки.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, согласно первому варианту изобретения предложен способ
20 приготовления предшественника катализатора, который включает на первой стадии приготовления пропитку частиц носителя для катализатора органическим соединением металла в пропиточной жидкости, причем металл в органическом соединении металла является активным компонентом катализатора, с образованием пропитанного промежуточного продукта, прокаливание промежуточного
25 продукта и получение прокаленного промежуточного продукта; и затем на второй стадии приготовления пропитку прокаленного промежуточного продукта первой стадии приготовления неорганической солью металла в пропиточной жидкости, причем металл в неорганическом соединении металла является активным компонентом катализатора, с образованием пропитанного носителя и прокаливание
30 пропитанного носителя с образованием предшественника катализатора.

В предпочтительном варианте изобретения пропитанный промежуточный продукт первой стадии приготовления по меньшей мере частично сушат перед прокаливанием. Предпочтительно пропитанный носитель со второй стадии приготовления также по
35 меньшей мере частично сушить перед прокаливанием. Следует подчеркнуть, что при пропитке суспензией обычно проводят частичную сушку.

«Активный компонент катализатора» означает, что металл в органическом соединении металла и в неорганическом соединении металла активно катализирует химические реакции, причем катализатор, полученный из предшественника катализатора, используют в качестве катализатора. Таким образом, пропитка соединениями, которые
40 не катализируют активно указанные химические реакции, исключается. Примеры таких исключенных соединений включают соединения оксида кремния, которые при использовании служат модификаторами носителя, а не катализируют химическую реакцию, в которой окончательный катализатор используют как катализатор.

Таким образом, настоящее изобретение отличается тем, что пропитку проводят в
45 строгой последовательности - сначала органическим соединением металла и затем после прокаливания пропитанного промежуточного продукта неорганической солью металла. Предпочтительно, чтобы ни одна неорганическая соль металла, применяемая на второй стадии приготовления, не использовалась на первой стадии пропитки.

Предпочтительно, чтобы ни одно органическое соединение металла первой стадии приготовления не применялось на второй стадии приготовления.

Таким образом, настоящее изобретение предлагает способ приготовления предшественника катализатора на основе металла, предпочтительно кобальта, из которого получают катализатор с повышенной активностью. Неожиданно было установлено, что после проведения начальной или первой стадии приготовления, включающей пропитку органическим соединением металла, таким как кобальт-аммоний цитрат, и пропитки на следующей или второй стадии неорганической солью металла, такой как нитрат кобальта, обычно достигают высокой дисперсности металла, например кобальта, и при этом может быть достигнуто высокое содержание металла, например кобальта, обычно в сочетании с повышенной каталитической активностью по сравнению с катализаторами, приготовленными стандартным способом пропитки только одними неорганическими солями кобальта в две последовательные стадии. Такая повышенная каталитическая активность достигается при содержании металла, например кобальта, близком и даже ниже, чем в катализаторах, приготовленных стандартным способом пропитки неорганическими солями металла в две последовательные стадии. Поскольку промежуточный продукт, полученный после первой стадии приготовления или пропитки, содержит только органическое соединение металла и не содержит обычного нитрата, можно легко регулировать экзотермическое разложение этого соединения.

Считается, что повышенная каталитическая активность может быть обусловлена тем фактом, что после первой пропитки органическим предшественником металла обычно получают высокодисперсный металл, например кобальт, с ограниченной способностью к восстановлению, в то время как после второй пропитки неорганической солью металла высокая дисперсность удивительным образом сохраняется, но способность к восстановлению и содержание металла увеличиваются, что приводит к катализатору с лучшей дисперсностью и близким содержанием и близкой способностью к восстановлению по сравнению с катализаторами, приготовленными стандартным способом пропитки неорганическими солями кобальта в две последовательные стадии. Таким образом, считается, что более высокая дисперсность металла, например кобальта, при надлежащем содержании металла и способности к восстановлению приводит к повышенной каталитической активности.

В настоящем описании термин «органическое соединение металла» означает соединение, в котором по меньшей мере один атом металла соединен по меньшей мере с одной органической группой за счет связи, например ковалентной связи, координации металла с лигандом или в результате ионного взаимодействия. Предпочтительно, чтобы атом металла был связан по меньшей мере с одним неуглеродным атомом по меньшей мере одной органической группы, в частности с атомом кислорода органической группы. Органическое соединение металла может также включать одну или несколько неорганических групп, связанных с металлом. Предпочтительно, чтобы одна или несколько неорганических групп были катионными.

В данном описании термин «неорганическая соль металла» означает соль, в которой по меньшей мере один атом металла соединен только с одной или несколькими неорганическими группами за счет связи, например ковалентной связи, координации металла с лигандом или за счет ионного взаимодействия.

Данный способ может включать на первой стадии приготовления по меньшей мере однократное повторение пропитки органическим соединением металла.

Предпочтительна также повторная, по меньшей мере частичная, сушка пропитанного промежуточного продукта, т.е. проведение по меньшей мере частичной сушки.

Предпочтительно также повторить прокаливание пропитанного промежуточного продукта. Таким образом достигают более высокого содержания металла в прокаленном промежуточном продукте.

5 Аналогично способ может включать на второй стадии приготовления по меньшей мере однократное повторение пропитки неорганической солью металла.

Предпочтительно также повторить по меньшей мере частичную сушку пропитанного носителя, т.е. провести по меньшей мере частичную сушку. Предпочтительно также повторно прокалить пропитанный носитель. Таким образом достигают более высокого содержания металла в предшественнике катализатора.

10 Таким образом, в одном варианте изобретения первая стадия приготовления может включать первую пропитку органическим соединением металла, по меньшей мере частичную сушку (необязательную) и прокаливание, как описано выше, с последующей второй пропиткой органическим соединением металла, по меньшей мере частичной сушкой (необязательной) и прокаливанием, как описано выше; вторая стадия пропитки
15 может затем включать одну пропитку неорганической солью металла, по меньшей мере частичную сушку (необязательную) и прокаливание, как описано выше.

Однако в другом варианте изобретения первая стадия приготовления может включать одну пропитку органическим соединением металла, по меньшей мере частичную сушку (необязательную) и прокаливание, как описано выше; вторая стадия приготовления
20 может затем включать первую пропитку неорганической солью металла, по меньшей мере частичную сушку (необязательную) и прокаливание, как описано выше, с последующей второй пропиткой неорганической солью металла, по меньшей мере частичной сушкой (необязательной) и прокаливанием, как описано выше.

Металл в органическом соединении металла и металл в неорганической соли металла
25 могут быть одинаковыми или разными. Однако предпочтительно, чтобы они были одинаковыми. Для целей настоящего изобретения пригодны драгоценные металлы, такие как благородные металлы. Наиболее подходящими металлами согласно настоящему изобретению являются кобальт и никель.

В первом варианте изобретения предшественник катализатора может быть
30 предшественником катализатора синтеза углеводородов. Предпочтительно, чтобы он был предшественником катализатора синтеза Фишера-Тропша. Более предпочтительно, чтобы он был предшественником катализатора синтеза Фишера-Тропша в суспензии. Металл в органическом соединении металла может быть кобальтом. Предпочтительно, чтобы металл в неорганической соли также был кобальтом, который, таким образом,
35 является активным компонентом конечного катализатора. Тогда предшественник катализатора является предшественником катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Было установлено, что когда предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, как показано выше, превращают в катализатор синтеза Фишера-Тропша путем восстановления, катализатор обладает высокой и стабильной
40 активностью в синтезе Фишера-Тропша. Кроме того, было неожиданно обнаружено, что в результате применения описанного выше двухстадийного способа приготовления достигают не только необходимого высокого содержания кобальта, но также высокой дисперсности кобальта (металла и/или оксида), что приводит к повышенной активности в синтезе Фишера-Тропша. Неорганическая соль кобальта на второй стадии
45 приготовления может быть, по меньшей мере в принципе, любой неорганической солью кобальта; однако предпочтительным является нитрат кобальта и, в частности, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Предпочтительно, чтобы неорганическая соль кобальта по меньшей мере частично

растворялась в пропиточной жидкости. Таким образом, пропиточная жидкость может быть любым подходящим жидким растворителем. Однако предпочтительна вода.

Аналогично предпочтительно, чтобы органическое соединение кобальта на первой стадии приготовления по меньшей мере частично растворялось в пропиточной жидкости.

5 Пропиточная жидкость может быть любым подходящим жидким растворителем. Однако предпочтительна вода.

Органическое соединение кобальта можно получить по реакции соединения кобальта типа гидроксида кобальта с органической кислотой, необязательно в присутствии по меньшей мере одного источника противоионов.

10 Предпочтительно, чтобы соединением кобальта было основное соединение кобальта.

Предпочтительно, чтобы источником противоионов, если он имеется, был неорганический источник и предпочтительно источник одного или нескольких катионов. В одном варианте изобретения источником противоионов может быть аммиак.

15 Органическое соединение кобальта можно получить *in situ*. Таким образом, соединение кобальта, например гидроксид кобальта, можно растворить в водном растворе органической кислоты.

Органическая кислота может быть карбоновой кислотой, такой как лимонная кислота ($C_6H_8O_7$), янтарная кислота ($C_4H_6O_4$), щавелевая кислота ($C_2H_2O_4$), уксусная кислота ($C_2H_4O_2$), глюконовая кислота ($C_6H_{12}O_7$) или ЭДТА, т.е. этилендиаминтетрауксусная
20 кислота. Предпочтительно, чтобы органическая кислота была лимонной кислотой.

В растворе органического соединения кобальта мольное соотношение кобальта и органической кислоты обычно может широко варьироваться, например от 0.1:1 до 10:1. Однако можно ожидать, что мольное соотношение кобальта и органической кислоты
25 будет находиться в интервале от 0.5:1 до 2:1, обычно примерно 1:1.

В предпочтительных вариантах изобретения органическое соединение кобальта для первой стадии приготовления может быть кобальт-аммоний цитратом или кобальт-аммоний ЭДТА.

30 Вместо этого органическое соединение кобальта для первой стадии приготовления можно получить по реакции соединения кобальта с ацетилацетоном ($C_5H_8O_2$).

Носителем для катализатора могут быть частицы пористого носителя.

Носитель для катализатора может включать основу носителя катализатора и необязательно один или несколько модифицирующих компонентов. Основу носителя катализатора можно выбрать из группы, состоящей из оксида алюминия в виде одного или нескольких оксидов алюминия; оксида кремния (SiO_2); оксида титана (TiO_2); оксида магния (MgO) и оксида цинка (ZnO) и их смесей. Предпочтительно выбрать основу носителя из группы, состоящей из оксида алюминия в виде одного или нескольких оксидов алюминия; оксида титана (TiO_2) и оксида кремния (SiO_2). Обычно основа носителя представляет собой оксид алюминия в виде одного или нескольких оксидов алюминия. Один или несколько видов оксида алюминия можно выбрать из группы, включающей (предпочтительно состоящей из) гамма-оксид алюминия, дельта-оксида алюминия, тета-оксид алюминия и смеси двух или нескольких оксидов. Предпочтительно, чтобы эта группа включала или предпочтительно состояла из гамма-оксида алюминия, дельта-оксида алюминия и смеси гамма-оксида алюминия с дельта-оксидом алюминия.
40 Носитель катализатора из оксида алюминия доступен под торговой маркой Puralox, предпочтительно Puralox SCCa2/150 от SASOL Germany GmbH. Puralox SCCa 2/150 (торговая марка) представляет собой высушенный распылением носитель из оксида алюминия, состоящий из смеси гамма- и дельта-оксидов алюминия.
45

Предпочтительно, чтобы оксид алюминия представлял собой кристаллическое соединение формулы $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, где $0 < n < 1$. Таким образом, термин оксид алюминия исключает $Al(OH)_3$ и $AlO(OH)$, но включает такие соединения, как гамма-, дельта- и тета-оксиды алюминия.

Предпочтительно, чтобы носитель для катализатора включал один или несколько модифицирующих компонентов. Это особенно важно, когда основа носителя растворима в нейтральном и/или кислом водном растворе или когда основа носителя чувствительна к гидротермальной обработке, как описано ниже.

Модифицирующий компонент может включать компонент, который осуществляет одну или несколько следующих функций:

- (i) понижает растворимость носителя катализатора в водной среде,
- (ii) подавляет чувствительность носителя катализатора к гидротермальной атаке (особенно в ходе синтеза Фишера-Тропша);
- (iii) увеличивает объем пор в носителе для катализатора;
- (iv) повышает прочность носителя катализатора и/или его устойчивость к истиранию и/или износу.

В предпочтительном варианте изобретения модифицирующий компонент понижает растворимость носителя катализатора в водной среде, т.е. повышает инертность носителя катализатора к растворению в водной среде и/или уменьшает чувствительность носителя катализатора к гидротермальной обработке, особенно в ходе синтеза Фишера-Тропша. Водная среда может включать водный кислый раствор и/или водный нейтральный раствор, особенно такую среду, которая применяется на стадии приготовления катализатора при пропитке водной фазой. Гидротермальная атака может вызвать спекание носителя катализатора (например, оксида алюминия), растворение ионов Al или разрушение частиц катализатора во время синтеза углеводородов, особенно синтеза Фишера-Тропша, под действием высокой температуры и воды.

Модифицирующий компонент обычно присутствует в таком количестве, который соответствует его концентрации в носителе катализатора, по меньшей мере 0.06 атомов на квадратный нанометр.

Модифицирующий компонент может включать или состоять из Si, Zr, Co, Ti, Cu, Zn, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W, La и смеси двух или нескольких элементов.

Более конкретно модифицирующий компонент можно выбрать из группы, состоящей из Si; Zr; Cu; Zn; Mn; Ba; La; W; Ni и смеси одного или нескольких из них.

Предпочтительно модифицирующий компонент выбрать из группы, состоящей из Si и Zr. В предпочтительном варианте изобретения модифицирующим компонентом является Si.

В случае когда модифицирующим компонентом является Si, его концентрация в получаемом носителе для катализатора составляет по меньшей мере 0.06 Si атомов на квадратный нанометр носителя катализатора, предпочтительно по меньшей мере 0.13 Si атомов на квадратный нанометр носителя катализатора и более предпочтительно по меньшей мере 0.26 Si атомов на квадратный нанометр носителя катализатора.

Предпочтительно, чтобы верхний предел концентрации составлял 2.8 Si атом/нм² носителя катализатора.

В одном варианте изобретения носитель катализатора в виде одного или нескольких видов оксида алюминия или модифицированного оксидом кремния оксида алюминия

является предпочтительным по сравнению с такими носителями, как оксид кремния и оксид титана, поскольку считается, что эти носители приводят к катализатору, значительно более устойчивому к истиранию. Носитель катализатора в виде одного или нескольких видов оксида алюминия или модифицированного оксидом кремния оксида алюминия может также включать La. Считается, что La повышает устойчивость к истиранию.

В другом варианте изобретения носитель для катализатора в виде одного или нескольких оксидов алюминия или модифицированного оксидом кремния оксида алюминия может включать титан, предпочтительно в количестве по меньшей мере 500 м.д. по массе в расчете на элементный титан, предпочтительно примерно 1000-2000 м.д. по массе. Считается, что добавка титана повышает активность катализатора на таком носителе, особенно в случае кобальтового катализатора ФТ, в частности, когда в катализаторе отсутствуют промоторы - благородные металлы и предпочтительно Re или Te. Предпочтительно включать титан во внутреннюю структуру носителя и предпочтительно не наносить на носитель. Считается, что присутствие титана в носителе также повышает устойчивость к истиранию катализатора на таком носителе.

В еще одном варианте изобретения носитель катализатора может быть в виде пористых частиц, покрытых углеродом. Однако в альтернативном варианте изобретения пористые частицы могут не содержать углеродного покрытия.

Носитель катализатора можно модифицировать путем введения предшественника модифицирующего компонента, который включает модифицирующий компонент, как описано выше, на и/или в материале носителя катализатора.

Сушку, если она применяется, во время первой и/или второй стадии приготовления, предпочтительно во время обеих стадий приготовления, можно проводить в условиях, при которых неорганическая соль кобальта и органическое соединение кобальта не подвергаются быстрому разложению. Предпочтительно проводить сушку во время первой и/или второй стадий приготовления при температуре выше 25°C и предпочтительно при пониженном давлении.

Пропитку и предпочтительно также сушку во время первой стадии приготовления можно проводить при температуре выше 25°C и предпочтительно при пониженном давлении. Можно использовать достаточное количество смеси органического соединения кобальта и пропиточной жидкости, которая предпочтительно является водой, как показано выше, чтобы смесь превышала объем пор носителя обычно примерно на 30%. После контактирования носителя со смесью органической соли кобальта и пропиточной жидкости влажный пропитанный носитель можно медленно высушить при пониженном давлении и при температуре в интервале 40-120°C, обычно примерно 100°C, до конечного давления обычно в интервале 50-120 мбар(а), обычно примерно 80 мбар(а).

На первой стадии приготовления можно пропитывать суспензией, состоящей из носителя и раствора органического соединения кобальта. Предпочтительно растворять органическое соединение кобальта в воде.

На второй стадии приготовления частицы прокаленного промежуточного продукта с первой стадии приготовления можно пропитать суспензией, состоящей из частиц прокаленного промежуточного продукта и раствора неорганической соли кобальта в пропиточной жидкости, предпочтительно в воде. И снова пропитку и предпочтительно сушку можно проводить при температуре выше 25°C и/или при пониженном давлении.

Вместо этого пропитку на первой и/или второй стадии приготовления можно проводить по влагоемкости достаточным количеством пропитывающего раствора для заполнения пор носителя или частиц прокаленного промежуточного продукта.

Пропитанный носитель или промежуточный продукт можно сушить при температуре выше 25°C и, если нужно, при пониженном давлении. Его можно также сушить при атмосферном давлении в токе газа, например воздуха или азота.

5 Можно использовать достаточное количество органического соединения кобальта и неорганической соли кобальта, чтобы полученный предшественник катализатора содержал от 5 г Co/100 г носителя до 70 г Co/100 г носителя, предпочтительно от 15 г Co/100 г носителя до 40 г Co/100 г носителя.

10 На носитель для катализатора и/или в него можно также вводить легирующую добавку. Если вводить легирующую добавку, то предпочтительно выбирать ее из таких соединений, которые способны повысить способность к восстановлению активного компонента катализатора. Легирующую добавку можно вводить в виде соединения металла, который выбирают из группы, состоящей из палладия (Pd), платины (Pt), рутения (Ru), рения (Re) и смеси одного или нескольких металлов. Предпочтительно, чтобы легирующая добавка представляла собой неорганическую соль, предпочтительно 15 растворимую в воде. Массовое соотношение металла в легирующей добавке (особенно палладия или платины) и металла активного компонента (особенно кобальта) может составлять от 0.01:100 до 3:100.

Содержание азота в предшественнике катализатора может составлять менее 1 масс.%, предпочтительно менее 0.5 масс.%.

20 Предпочтительно проводить прокаливание при температуре выше 25°C путем разложения пропитывающего соединения кобальта и/или реакции с кислородом. Таким образом, лучше прокалывать в окислительных условиях. Например, нитрат кобальта можно превратить в соединение, которое выбирают из CoO, CoO(OH), Co₃O₄, Co₂O₃ или смеси одного или нескольких из них.

25 Прокаливание на первой и второй стадии приготовления обычно проводят в кипящем слое или во вращающейся печи. На первой стадии приготовления по меньшей мере частично высушенный пропитанный носитель можно прокалывать в смеси воздух/азот. Содержание кислорода в газовой смеси может составлять от 0.01% до 20% (по объему), предпочтительно от 0.5 до 20% (по объему). Прокаливать можно при температуре 30 выше 95°C, предпочтительно выше 120°C, более предпочтительно выше 200°C, но предпочтительно не выше 400°C. Таким образом, прокалывать можно при температуре 250°C-400°C, предпочтительно от 280 до 330°C. Обычно температуру повышают от комнатной температуры, как правило 25°C, до 250-400°C со скоростью 0.1-10°C/мин, предпочтительно 0.5-3°C/мин. Во время прокаливания концентрацию кислорода 35 поддерживают постоянной или повышают от низкой концентрации кислорода, т.е. 0.5-2 об.%, до высокой концентрации (т.е. 10-20 об.%). Повышать концентрацию кислорода можно в ходе повышения температуры или во время поддержания конечной температуры (250-400°C). Объемная скорость подачи газа (GHSV) во время 40 прокаливания обычно находится в интервале 100-3000 ч⁻¹, обычно примерно 2000 ч⁻¹.

На второй стадии приготовления по меньшей мере частично высушенный пропитанный промежуточный продукт можно прокалить на воздухе. Прокаливать можно при температуре 200°C-350°C. Температуру обычно повышают от комнатной температуры, как правило 25°C, до 200-350°C со скоростью 0.1-10°C/мин, 45 предпочтительно 0.5-3°C/мин. Величина GHSV во время прокаливания обычно находится в интервале 100-3000 ч⁻¹, обычно примерно 2000 ч⁻¹. Более конкретно условия прокаливания на второй стадии приготовления можно выбрать так, чтобы в предшественнике катализатора практически весь способный к восстановлению кобальт

находился в прокаленном состоянии.

Прокаливание на первой и/или второй стадии приготовления можно проводить при такой скорости нагревания и объемной скорости, которые отвечают следующим критериям:

5 (i) когда скорость нагрева $\leq 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, объемная скорость составляет по меньшей мере $0.76 \text{ м}_n^3/\text{кг Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)/ч}$; и

(ii) когда скорость нагрева выше $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, объемная скорость удовлетворяет соотношению:

$$10 \log (\text{объемной скорости}) \geq \log 0.76 + \frac{\log 20 - \log 0.76}{2} \log (\text{скорости нагрева})$$

Как также показано выше, металл в органическом соединении металла и металл в неорганической соли металла могут быть одинаковыми и могут представлять собой кобальт или никель. Никель особенно подходит для приготовления предшественника катализатора гидрирования согласно настоящему изобретению.

15 Таким образом, во втором варианте изобретения предшественник катализатора может быть предшественником катализатора гидрирования органических соединений. Более конкретно, предшественник катализатора может быть предшественником катализатора гидрирования ароматических соединений или альдегидов или
20 предшественником катализатора гидродеchlorирования. Например, предшественник катализатора может быть предшественником катализатора синтеза спиртов.

В случае когда предшественник кобальтового катализатора предназначается для гидропереработки, его можно приготовить так же, как и описанный выше предшественник катализатора синтеза Фишера-Тропша.

25 Согласно второму варианту изобретения предложен способ приготовления катализатора, включающий восстановление предшественника катализатора, полученного способом по первому варианту изобретения, с получением катализатора.

В случае когда предшественник катализатора является предшественником катализатора синтеза Фишера-Тропша, как описано выше, катализатор будет, естественно, катализатором синтеза Фишера-Тропша.

В случае когда предшественник катализатора является предшественником катализатора гидрирования, как описано выше, катализатор будет, естественно, катализатором гидрирования. Катализатор гидрирования можно затем использовать для гидрирования органических соединений, таких как продукты переработки масел
35 (жирные вещества: жиры и масла, жирные кислоты и производные, такие как жирные нитрилы, спирты и альдегиды), нефтяные фракции, такие как дистилляты, смолы и т.п., нитросоединения, олефины, диолефины, ароматические соединения и т.п.

Более конкретно, катализатор гидрирования можно использовать для получения химических соединений, причем важно то, что катализатор сохраняет высокую
40 селективность. Примеры реакций, в которых активны никелевые катализаторы, приготовленные согласно настоящему изобретению, включают гидрирование, гидродеchlorирование и т.п.

В реакциях гидродеchlorирования катализатор гидрирования по данному изобретению позволяет весьма тщательно регулировать количество водорода и парциальные давления
45 водорода/ HCl в системе, что существенно повышает селективность реакции.

Предшественник катализатора можно активировать восстановлением путем контактирования предшественника катализатора с чистым водородом или с газовой смесью, содержащей водород. Газовая смесь может состоять из водорода и одного или

нескольких инертных газов, которые инертны по отношению к активному катализатору. Предпочтительно, чтобы газовая смесь содержала по меньшей мере 90 об.% водорода. Восстановление можно проводить при температуре в интервале 250-550°C, предпочтительно примерно 300-425°C в течение времени от 0.5 час до 24 час при давлении от атмосферного до примерно 40 атмосфер.

Согласно третьему варианту настоящего изобретения предложен способ синтеза углеводородов, который включает приготовление катализатора способом по второму варианту изобретения, контактирование водорода с монооксидом углерода при температуре выше 100°C и давлении по меньшей мере 10 бар с приготовленным таким образом катализатором и получение углеводородов и необязательно оксигенатов углеводородов.

Температура может быть от 180°C до 250°C, более предпочтительно от 210°C до 240°C. Более предпочтительно, чтобы давление было от 10 бар до 40 бар.

Предпочтительно, чтобы способ синтеза углеводородов представлял собой синтез Фишера-Тропша, более предпочтительно трехфазный синтез Фишера-Тропша, еще более предпочтительно синтез Фишера-Тропша в суспензионном слое для получения восков.

Способ синтеза углеводородов может также включать стадию гидропереработки для превращения углеводородов и необязательно оксигенатов в жидкие топлива и/или химические соединения.

Настоящее изобретение распространяется также на продукты, получаемые способом синтеза углеводородов по третьему варианту изобретения.

Согласно четвертому варианту настоящего изобретения предложен способ гидрирования, который включает приготовление катализатора способом по второму варианту изобретения, контактирование водорода и органического соединения с катализатором, приготовленным таким способом, и гидрирование органических соединений.

Настоящее изобретение распространяется также на продукты, полученные способом гидрирования по четвертому варианту изобретения.

ПРИМЕРЫ

Далее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на следующие неограничивающие примеры.

ПРИМЕР 1 - Приготовление сравнительного катализатора А

Катализатор синтеза Фишера-Тропша («СФТ») в суспензии состава 30 г Со/0.075 г Pt/100 г (1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150) приготовили с использованием частиц модифицированного, предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 (торговая марка), путем пропитки водной суспензией и сушки с последующим прокаливанием в кипящем слое на воздухе.

Приготовление катализатора проводили в две стадии пропитки и сушки - обе с использованием неорганического соединения кобальта.

Конкретно, катализатор готовили следующим образом:

43.70 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 40 мл дистиллированной воды и добавили к раствору 0.024 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (растворенного в 10 мл дистиллированной воды) и к этому раствору добавили 50.0 г модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.7 \text{ дм}^3/\text{мин}$, повышая

температуру от 25°C до 250°C со скоростью 1°C/мин и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час. 50.0 г этого прокаленного промежуточного продукта повторно пропитали кобальтом/платиной и прокалили: 23.51 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 40 мл дистиллированной воды, к этому раствору добавили 0.039 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$

(растворенного в 10 мл дистиллированной воды) и добавили 50.0 г промежуточного продукта, полученного после 1-й пропитки кобальтом/платиной и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и высушили в вакууме. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в

непрерывном потоке воздуха со скоростью 1.7 $\text{дм}^3/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью 1°C/мин и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час. Для проведения опытов по синтезу Фишера-Тропша (СФТ) в лабораторном проточном суспензионном реакторе с мешалкой («CSTR») прокаленный материал восстановили и покрыли воском согласно следующей методике: 10 г катализатора

восстановили при 1 бар в чистом H_2 (объемная скорость = 2000 $\text{мл}_\text{n} \text{H}_2/\text{г катализатора/ч}$), в то время как температуру повышали от 25°C до 425°C со скоростью 1°C/мин и затем выдержали при постоянной температуре 425°C в течение 16 час. Восстановленному катализатору дали остыть до комнатной температуры, при этом водород заменили

аргоном и выгрузили катализатор в расплавленный воск Фишера-Тропша при продувке аргоном. Затем покрытый воском катализатор перенесли в суспензионный реактор.

ПРИМЕР 2 - Приготовление катализатора В согласно данному изобретению

Катализатор синтеза Фишера-Тропша в суспензии (СФТ) состава 24 г $\text{Co}/0.011 \text{ г Pd}/0.061 \text{ г Pt}/100 \text{ г}$ (1.5 г $\text{Si}/100 \text{ г Puralox SCCa 2/150}$) приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г $\text{Si}/100 \text{ г Puralox SCCa 2/150}$ (торговая марка), применив две последовательные стадии пропитки водной суспензией и сушку с последующим прокаливанием в кипящем слое в атмосфере воздух/азот.

Катализатор готовили в две стадии: первая стадия включала одну пропитку органическим соединением кобальта, а вторая включала одну пропитку неорганическим соединением кобальта.

Конкретно катализатор готовили следующим образом:

Приготовление пропиточного раствора 1

Приготовили раствор кобальт-аммоний цитрата с плотностью 1.3 г/л, содержащий 125 г/л кобальта, путем растворения гидроксида кобальта в растворе лимонной кислоты при массовом соотношении вода/лимонная кислота/гидроксид кобальта 1/1/0.44. После полного растворения гидроксида кобальта установили рН раствора 7 с помощью аммиака. К полученному раствору добавили тетраминпалладий нитрат до массового соотношения палладий : кобальт 0.0015:1 в конечном растворе.

Стадия пропитки/прокаливания 1

39.6 г пропиточного раствора 1 добавили к 50.0 г модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г $\text{Si}/100 \text{ г Puralox SCCa 2/150}$. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая до 300°C со скоростью 2°C/мин в токе азота, содержащего 1.6% (по объему) кислорода, при скорости 2 $\text{дм}^3/\text{мин}$. В этих условиях экзотермический эффект выгорания органики составил примерно 40°C. Сразу после начала выгорания температуру на входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила 300-310°C.

Выгорание заняло 3.5 час, после чего прокаливание сочли законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 2

50.0 г пропитанного прокаленного вещества со стадии пропитки/прокаливания 1 направили на следующую, вторую стадию пропитки кобальтом/платиной и прокаливания:

37.04 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 25 мл дистиллированной воды и к этому раствору добавили 0.056 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (растворенного в 10 мл дистиллированной воды).

Затем добавили 50.0 г пропитанного и прокаленного промежуточного продукта 1-й стадии пропитки кобальтом/палладием и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.6 \text{ дм}^3_{\text{н}}/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Предшественник катализатора (т.е. после 2-й пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура восстановления была 375°C .

ПРИМЕР 3 - Приготовление катализатора С согласно данному изобретению

Катализатор синтеза Фишера-Тропша в суспензии (СФТ) состава 24 г Co/0.072 г Pt/100 г (1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150) приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 (торговая марка), проведя две последовательные стадии пропитки водной суспензией и сушку с последующим прокаливанием в кипящем слое в атмосфере воздух/азот.

Катализатор готовили в две стадии: первая стадия включала одну пропитку органическим соединением кобальта, а вторая включала одну пропитку неорганическим соединением кобальта.

Катализатор С приготовили точно так же, как катализатор В, за исключением методики приготовления пропиточного раствора 1.

Пропиточный раствор 1 для примера 3 готовили следующим образом.

Приготовили раствор кобальт-аммоний цитрата, содержащий 125 г/л кобальта, путем растворения гидроксида кобальта в растворе лимонной кислоты при массовом соотношении вода/лимонная кислота/гидроксид кобальта, составляющем 1/1/0.44. После полного растворения гидроксида кобальта установили pH раствора 7 с помощью аммиака. К полученному раствору добавили тетраминплатина нитрат до массового соотношения платина : кобальт 0.0015:1 в конечном растворе.

Активность всех катализаторов А, В и С в синтезе Фишера-Тропша испытали в суспензионном реакторе CSTR. Поддерживали следующие условия реакции синтеза Фишера-Тропша:

Температура реактора:	230°C
Давление в реакторе:	15 бар
Содержание катализатора:	~10 грамм
Конверсия (H_2+CO):	60%
Соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ на входе:	1.6:1
Стандартное содержание аргона:	15 об. %

Поскольку условия синтеза ФТ были одинаковыми, относительную ФТ-активность определяли, рассчитывая ФТ-активность каждого катализатора как число молей превращенного СО на г катализатора/сек относительно катализатора А.

Катализаторы В и С, приготовленные согласно данному изобретению с использованием цитрата кобальта при 1-й пропитке и нитрата кобальта при 2-й пропитке, содержали соответственно на 15% меньше кобальта и проявили в описанных условиях реакции более высокую - на 27% и 30% соответственно - активность по сравнению с катализатором А, который приготовили с использованием нитрата кобальта на обеих - 1-й и 2-й - стадиях пропитки.

В катализаторах В и С, приготовленных согласно данному изобретению, обнаружили значительно более высокую дисперсность более мелких кристаллитов кобальта по сравнению с традиционным катализатором А, приготовленным пропиткой одним только нитратом кобальта. Повышенная дисперсность проиллюстрирована в таблице 1 по результатам определения размера кристаллитов методом РФА.

ТАБЛИЦА 1			
Содержание кобальта, размер кристаллитов оксида кобальта и относительная активность в синтезе Фишера-Тропша (ФТ) для катализаторов А, В, и С			
	Катализатор А	Катализатор В	Катализатор С
Содержание кобальта до восстановления [м %]	21	18	18
Размер кристаллитов оксидного предшественника до восстановления по данным РФА [нм]	15	7	7
Относительная ФТ-активность	100	127	130

Средний размер кристаллитов оксида кобальта по данным РФА составил 15 нм, в то время как средний размер кристаллитов оксида кобальта в катализаторах В и С был значительно меньше.

ПРИМЕР 4 - Приготовление катализатора D согласно данному изобретению

Катализатор синтеза Фишера-Тропша в суспензии («СФТ») состава 18 г Со/0.011 г Pd/0.061 г Pt/100 г (1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150) приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 (торговая марка) в две последовательные стадии пропитки водной суспензией с сушкой и последующим прокаливанием в кипящем слое в атмосфере воздух/азот.

Катализатор готовили в две стадии: первая стадия включала одну пропитку органическим соединением кобальта, а вторая стадия включала одну пропитку неорганическим соединением кобальта

Конкретно катализатор приготовили следующим образом:

Приготовление пропиточного раствора 1

Приготовили раствор кобальт-аммоний ЭДТА, содержащий 71.4 г/л кобальта, путем растворения гидроксида кобальта в растворе ЭДТА при массовом соотношении вода/ЭДТА/гидроксид кобальта 1/1/0.25. После полного растворения гидроксида кобальта установили рН раствора 7 с помощью аммиака. К полученному раствору добавили тетраминпалладий нитрат до массового соотношения палладий : кобальт 0.0015:1 в конечном растворе.

Стадия пропитки/прокаливания 1

64.6 г пропиточного раствора 1 добавили к 50.0 г модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 и высушили в вакууме.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая до 300°C со скоростью 2°C/мин в токе азота, содержащего 1.6% (по объему) кислорода, при скорости потока 2 дм³/мин. В этих условиях экзотермический эффект от выгорания органики составил примерно 20°C. Сразу после начала выгорания температуру на

входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила 300-330°C. Выгорание заняло 5 час, после чего прокаливание посчитали законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 2

5 Пропитанный кобальтом/палладием и прокаленный промежуточный продукт после стадии 1 направили на следующую, вторую стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

49.5 г раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ в воде с содержанием кобальта 142.5 г/л, содержанием Pt 0.21 г/мл, плотностью 1.34 г/мл и pH 2.8 (установленным с помощью аммиака) добавили к 35.0 г промежуточного продукта после 1-й стадии пропитки кобальтом/палладием и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией
10 и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью 1.6 дм³_н/мин, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью 1°C/мин и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

15 Предшественник катализатора (т.е. после 2-й пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура была 375°C.

ПРИМЕР 5 - Приготовление катализатора E согласно данному изобретению

20 Катализатор синтеза Фишера-Тропша в суспензии («СФТ») состава 18 г Co/0.011 г Pd/0.061 г PV100 г (оксид титана (IV)) приготовили с использованием в качестве носителя оксид титана (IV) в две последовательные стадии пропитки водной суспензией с сушкой и последующим прокаливанием в кипящем слое в смеси воздух/азот.

25 Катализатор готовили в две стадии: первая стадия включала одну пропитку органическим соединением кобальта, а вторая стадия включала одну пропитку неорганическим соединением кобальта.

Конкретно катализатор приготовили следующим образом:

Приготовление пропиточного раствора 1

30 Приготовили раствор кобальт-аммоний цитрата, содержащий 127 г/л кобальта, путем растворения гидроксида кобальта в растворе лимонной кислоты при массовом соотношении вода/лимонная кислота/гидроксид кобальта, составляющем 1/1/0.44. После полного растворения гидроксида кобальта установили pH раствора 7 с помощью аммиака. К полученному раствору добавили тетраминпалладий нитрат до массового соотношения палладий : кобальт 0.0015:1 в конечном растворе.

Стадия пропитки/прокаливания 1

35 39.1 г пропиточного раствора 1 добавили к 50.0 г носителя - оксида титана (IV) - и высушили в вакууме.

40 Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая до 300°C со скоростью 2°C/мин в токе азота, содержащего 1.6% (по объему) кислорода, при скорости потока 2 дм³_н/мин. В этих условиях экзотермический эффект от выгорания органики составил примерно 30°C. Сразу после начала выгорания температуру на входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила 300-310°C. Выгорание заняло 3.5 час, после чего прокаливание посчитали законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 2

45 Пропитанный кобальтом/палладием и прокаленный промежуточный продукт после стадии 1 направили на следующую, вторую стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

36.1 г раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ в воде с содержанием кобальта 139.4 г/л, содержанием Pt 0.21 г/мл, плотностью 1.34 г/мл и pH 2.9 (установленным с помощью аммиака) добавили к 25.0 г промежуточного продукта, полученного после

1-й стадии пропитки кобальтом/палладием и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.6 \text{ дм}^3/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Предшественник катализатора (т.е. после 2-й пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура была 375°C .

ПРИМЕР 6 - Приготовление сравнительного катализатора F

Катализатор синтеза Фишера-Тропша («СФТ») в суспензии состава 21 г Co/0.011 г Pd/0.075 г Pt/100 г (оксид титана (IV)) приготовили с использованием в качестве носителя оксид титана (IV) в две последовательные стадии пропитки водной суспензией с сушкой и последующим прокаливанием в кипящем слое на воздухе.

Катализатор приготовили в две стадии пропитки и прокаливания, обе с использованием неорганического соединения кобальта.

Конкретно катализатор приготовили следующим образом:

Стадия пропитки/прокаливания 1

74.1 г раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ в воде с содержанием кобальта 151.5 г/л, содержанием Pt 0.07 г/мл, плотностью 1.3 г/мл и pH 2.7 (установленным с помощью аммиака) и 10 г воды добавили к 50.0 г носителя - оксида титана (IV) и высушили в вакууме.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем согласно следующей процедуре: в непрерывном потоке воздуха при скорости потока $1.6 \text{ дм}^3/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Стадия пропитки/прокаливания 2

Пропитанный кобальтом/платиной и прокаленный промежуточный продукт после стадии 1 направили на следующую, 2-ю стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

30 г раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ в воде с содержанием кобальта 140.3 г/л, содержанием Pt 0.21 г/мл, плотностью 1.34 г/мл и pH 2.6 (установленным с помощью аммиака) добавили к 30.6 г промежуточного продукта после 1-й стадии пропитки кобальтом/платиной и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.6 \text{ дм}^3/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Предшественник катализатора (т.е. после 2-й пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура была 375°C .

ПРИМЕР 7 - Приготовление катализатора G согласно данному изобретению

Катализатор синтеза Фишера-Тропша («СФТ») в суспензии состава 18 г Co/0.011 г Pd/0.061 г Pt/100 г (диоксид кремния) приготовили с использованием в качестве носителя частиц диоксида кремния в две последовательные стадии пропитки водной суспензией, сушки и последующего прокаливания в кипящем слое в атмосфере воздух/азот.

Катализатор приготовили в две стадии: первая стадия включала одну пропитку органическим соединением кобальта, а вторая стадия включала одну пропитку

неорганическим соединением кобальта.

Конкретно катализатор приготовили следующим образом:

Стадия пропитки/прокаливания 1

39.1 г пропиточного раствора 1 из примера 5 (катализатор E) и 40 г воды добавили к 50 г носителя диоксида кремния и высушили в вакууме.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая вещество до 300°C со скоростью нагрева 2°C/мин в токе азота с 1.6% (по объему) кислорода при скорости потока 2.0 дм³/мин. В этих условиях экзотермический эффект от выгорания органики составил примерно 30°C. Сразу после начала выгорания температуру на входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила 300-310°C. Выгорание заняло 3.5 час, после чего прокаливание посчитали законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 2

Пропитанный кобальтом/палладием и прокаленный промежуточный продукт после стадии 1 направили на следующую, 2-ю стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

28.9 г раствора Co(NO₃)₂·6H₂O и Pt(NH₃)₄·(NO₃)₂ в воде с содержанием кобальта 139.4 г/л, содержанием Pt 0.21 г/мл, плотностью 1.34 г/мл и pH 2.9 (установленным с помощью аммиака) и 10 г воды добавили к 20 г промежуточного продукта после 1-й стадии пропитки кобальтом/палладием и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью 1.6 дм³/мин, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью 1°C/мин и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Предшественник катализатора (т.е. после 2-й пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура составила 375°C.

Катализаторы D, E, F и G проанализировали на содержание кобальта и размер кристаллитов оксида кобальта. Результаты приведены в таблице 2.

ТАБЛИЦА 2				
Содержание кобальта и размер кристаллитов оксида кобальта для катализаторов D, E, F и G				
	Катализатор D	Катализатор E	Катализатор F	Катализатор G
Содержание кобальта до восстановления [м %]	18	18	21	18
Размер кристаллитов оксидного предшественника до восстановления по данным РФА [нм]	8	10	32	8

В катализаторе D, приготовленном с использованием другого органического предшественника (кобальт-ЭДТА) на первой стадии приготовления по сравнению с использованным для приготовления катализатора B (цитрат кобальта), также обнаружена более высокая дисперсность кристаллитов кобальта по сравнению с катализатором A, приготовленным традиционным способом с пропиткой одним только нитратом кобальта.

В катализаторах E и G, приготовленных на разных носителях (TiO₂, SiO₂) согласно данному изобретению, обнаружена значительно более высокая дисперсность более мелких кристаллитов кобальта по сравнению со сравнительным катализатором F, приготовленным традиционным способом с пропиткой одним только нитратом кобальта. Повышенная дисперсность установлена путем определения размеров кристаллитов методом РФА, как показано в таблице 2.

ПРИМЕР 8 - Приготовление катализатора Н согласно данному изобретению

Катализатор синтеза Фишера-Тропша («СФТ») в суспензии состава 23 г Co/0.00375 г Pd/0.075 г Pt/100 г (1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150) приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 (торговая марка) в две последовательные стадии пропитки водной суспензией, сушки и последующего прокаливания в кипящем слое в атмосфере воздуха/азот.

Катализатор приготовили в две стадии: на первой стадии использовали органическое соединение кобальта, а на второй стадии неорганическое соединение кобальта. Пропитку неорганическим соединением кобальта на второй стадии приготовления повторили однократно (т.е. пропитки 2a и 2b).

Конкретно катализатор приготовили следующим образом.

Приготовление пропиточного раствора 1

Приготовили раствор кобальт-аммоний цитрата, содержащий 125 г/л кобальта, путем растворения гидроксида кобальта в растворе лимонной кислоты при массовом соотношении вода/лимонная кислота/гидроксид кобальта, составляющем 1/1/0.44. После полного растворения гидроксида кобальта установили pH раствора 7 с помощью аммиака. К полученному раствору добавили тетраамминпалладий нитрат до достижения массового соотношения палладий : кобальт 0.0015:1 в конечном растворе.

Стадия пропитки/прокаливания 1

13.0 г пропиточного раствора 1 и 40 г воды добавили к 50.0 г модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 и высушили в вакууме.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая до 300°C со скоростью 2°C/мин в токе азота с 1.6% (по объему) кислорода при скорости 2 дм³_н/мин. В этих условиях экзотермический эффект от выгорания органики составил примерно 30°C. Сразу после начала выгорания температуру на входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила 300-310°C. Выгорание заняло 2 час, после чего прокаливание посчитали законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 2a

Пропитанный кобальтом/палладием и прокаленный промежуточный продукт после стадии 1 направили на следующую, 2-ю стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

59.4 г раствора Co(NO₃)₂·6H₂O и Pt(NH₃)₄·(NO₃)₂ в воде с содержанием кобальта 151 г/л, содержанием Pt 0.21 г/мл, плотностью 1.37 г/мл и pH 2.9 (установленным с помощью аммиака) добавили к 40 г промежуточного продукта после 1-й стадии пропитки кобальтом/палладием и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью 1.6 дм³_н/мин, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью 1°C/мин и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Стадия пропитки/прокаливания 2b

Промежуточный продукт после стадии 2a пропитки кобальтом/палладием/платиной и прокаливания направили на следующую, 2-ю стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

40.9 г раствора Co(NO₃)₂·6H₂O и Pt(NH₃)₄·(NO₃)₂ в воде с содержанием кобальта 139 г/л, содержанием Pt 0.53 г/мл, плотностью 1.34 г/мл и pH 2.9 (установленным с помощью аммиака) добавили к 40 г промежуточного продукта после стадии 2a пропитки

кобальтом/палладием/платиной и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.6 \text{ дм}^3_{\text{н}}/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Предшественник катализатора (т.е. после последней пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура была 375°C .

ПРИМЕР 9 - Приготовление катализатора согласно данному изобретению

Катализатор синтеза Фишера-Тропша («СФТ») в суспензии состава 18 г Co/0.011 г Pd/0.023 г Pt/100 г (1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150) приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 (торговая марка), применив три последовательные стадии пропитки водной суспензией и сушки с последующим прокаливанием в кипящем слое в атмосфере воздух/азот.

Катализатор готовили в две стадии: на первой стадии использовали органическое соединение кобальта, а на второй стадии неорганическое соединение кобальта. Пропитку органическим соединением кобальта на первой стадии приготовления повторили однократно (т.е. пропитки 1a и 1b).

Конкретно катализатор приготовили следующим образом.

Приготовление пропиточного раствора 1

Приготовили раствор кобальт-аммоний цитрата, содержащий 125 г/л кобальта, путем растворения гидроксида кобальта в растворе лимонной кислоты при массовом соотношении вода/лимонная кислота/гидроксид кобальта, составляющем 1/1/0.44. После полного растворения гидроксида кобальта установили рН раствора 7 с помощью аммиака. К полученному раствору добавили тетраминпалладий нитрат до достижения массового соотношения палладий : кобальт 0.0015:1 в конечном растворе.

Стадия пропитки/прокаливания 1a

13.0 г пропиточного раствора 1 и 40 г воды добавили к 50.0 г модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 и высушили в вакууме.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая до 300°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе азота, содержащего 1.6% (по объему) кислорода, при скорости $2 \text{ дм}^3_{\text{н}}/\text{мин}$. В этих условиях экзотермический эффект от выгорания органики составил примерно 30°C . Сразу после начала выгорания температуру на входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила $300\text{-}310^\circ\text{C}$. Выгорание заняло 2 час, после чего прокаливание посчитали законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 1b

20.8 г пропиточного раствора 1 добавили к 40.0 г промежуточного продукта после стадии 1 пропитки кобальтом/палладием и прокаливания и высушили в вакууме.

Высушенный пропитанный носитель прокалили в реакторе с кипящим слоем, нагревая до 300°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе азота, содержащего 1.6% (по объему) кислорода, при скорости $2 \text{ дм}^3_{\text{н}}/\text{мин}$. В этих условиях экзотермический эффект от выгорания органики составил примерно 30°C . Сразу после начала выгорания температуру на входе газа понизили и установили такой, чтобы температура реакции составила $300\text{-}310^\circ\text{C}$. Выгорание проводили в течение 3.5 час, после чего прокаливание считали законченным.

Стадия пропитки/прокаливания 2

Промежуточный продукт после стадии 2 пропитки кобальтом/палладием и прокаливания ввели на следующую, 3-ю стадию пропитки кобальтом и прокаливания:

42.4 г раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ в воде с содержанием кобальта 143 г/л, содержанием Pt 0.54 г/мл, плотностью 1.34 г/мл и pH 2.8 (установленным с помощью аммиака) добавили к 30 г промежуточного продукта после стадии 2 пропитки кобальтом/палладием и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью 1.6 $\text{дм}^3/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью 1°C/мин и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Предшественник катализатора (т.е. после последней пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что конечная температура была 375°C.

Активность катализаторов H и I в синтезе Фишера-Тропша испытали так же, как описанных выше катализаторов A, B и C. Результаты приведены в таблице 3.

ТАБЛИЦА 3			
Содержание кобальта, размер кристаллитов оксида кобальта и относительная активность в синтезе Фишера-Тропша (ФТ) для катализаторов H, I и A			
	Катализатор H	Катализатор I	Катализатор A
Содержание кобальта до восстановления [м %]	23	18	21
Размер кристаллитов оксидного предшественника до восстановления по данным РФА [нм]	12	7	15
Относительная ФТ-активность	143	138	100

Неожиданно было обнаружено, что при использовании на первой стадии приготовления органического соединения кобальта/комплекса, а на второй стадии приготовления соли кобальта получают катализатор с повышенной активностью в синтезе Фишера-Тропша. Это обусловлено скорее всего высокой дисперсностью кобальта (металла и/или оксида) и в то же время нужной высокой концентрацией кобальта.

Таким образом, в настоящем изобретении преодолены проблемы, связанные с известными способами приготовления катализаторов Фишера-Тропша, причем, с одной стороны, можно достичь высокой дисперсности кобальта на носителе при низком содержании металла, и в то же время, с другой стороны, для многих реакций синтезов Фишера-Тропша низкое содержание кобальта не обеспечивает нужной высокой активности. До сих пор попытки повысить содержание кобальта часто приводили к уменьшению дисперсности металла до неприемлемого уровня. Таким образом, было неожиданно обнаружено, что способ по данному изобретению позволяет избежать данной проблемы.

ПРИМЕР 10

Приготовление катализатора J согласно данному изобретению.

Катализатор 26 г $\text{Co}/0.075 \text{ Pt}/100 \text{ г}$ (1.5 г $\text{Si}/100 \text{ г Puralox SCCa 2/150}$) синтеза Фишера-Тропша («СФТ») в суспензии приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г $\text{Si}/100 \text{ г Puralox SCCa 2/150}$ (торговая марка) в две последовательные стадии пропитки водной суспензией, сушки и последующего прокаливания в кипящем слое на воздухе.

Катализатор готовили в две стадии: первая стадия включала одну пропитку

органическим соединением кобальта и органическим растворителем, а вторая стадия включала одну пропитку неорганическим соединением кобальта и водой в качестве растворителя.

Конкретно катализатор приготовили следующим образом.

5 Стадия пропитки/прокаливания 1

43 г $\text{Co}(\text{acac})_2$ (ацетилацетонат кобальта $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) и 0.049 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$

растворили в 120 мл толуола. Затем к этому раствору добавили 100 грамм модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150. Носитель пропитали органической суспензией и высушили в вакууме.

10 Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.7 \text{ дм}^3_{\text{н}}/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

Стадия пропитки/прокаливания 2

15 100 г промежуточного прокаленного вещества пропитали кобальтом/платиной 2-й раз и прокалили: 69.5 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 100 мл дистиллированной воды, к этому раствору добавили 0.087 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (растворенные в 10 мл

дистиллированной воды) и затем добавили 100 г промежуточного продукта после 1-й стадии пропитки кобальтом/платиной и прокаливания. Провели пропитку водной суспензией и вакуумную сушку. Высушенный в вакууме промежуточный продукт прокалили в кипящем слое по следующей методике: в непрерывном потоке воздуха со скоростью $1.7 \text{ дм}^3_{\text{н}}/\text{мин}$, повышая температуру от 25°C до 250°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и поддерживая ее на уровне 250°C в течение 6 час.

25 Предшественник катализатора (т.е. после 2-й пропитки и прокаливания) активировали/восстановили для получения катализатора по методике, описанной в примере 1.

ТАБЛИЦА 4

30 Содержание кобальта и размеры кристаллитов оксида кобальта для катализаторов А, В, С и J

	Катализатор А	Катализатор В	Катализатор С	Катализатор J
Содержание кобальта до восстановления [м %]	21	18	18	18
Размер кристаллитов оксидного предшественника по данным до восстановления [нм]	15	7	7	9

35 ПРИМЕР 11

Гидрирование жирных кислот

40 Гидрирующую активность (катализатора В) определили в гидрировании 150 г талловой жирной кислоты (йодное число 50.6). Каталитические опыты проводили в автоклаве объемом 300 мл в присутствии 830 мг предварительно восстановленного кобальтового катализатора, так что содержание кобальта в реакторе составило 0.1 масс.%. Реакцию проводили при давлении водорода 20 бар, температуре 200°C и скорости перемешивания 1600 об/мин.

45 Поглощение водорода контролировали в течение 4 час. Кроме того, измерили конечное йодное число по методу Wijs, как описано в A.O.C.S. Official Method Cd 1-25 (1990).

Конверсия образца жирной кислоты на данном катализаторе составила 56% за 4 час. Конечное йодное число равно 22.5.

Результаты приведены в таблице 5.

ТАБЛИЦА 5

Время (мин)	Поглощение H ₂ (l)	Конверсия (%)	Йодное число
0	0.0	0	50.9
20	0.93	14	44
40	1.55	23	39.3
80	2.50	36	32.3
160	3.42	50	25.5
240	3,81	56	22,5

Формула изобретения

- 10 1. Способ приготовления предшественника катализатора, который включает на первой стадии приготовления пропитку частиц носителя для катализатора органическим соединением кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного промежуточного продукта, прокаливание пропитанного промежуточного продукта при температуре прокаливания не выше 400°C с получением прокаленного
- 15 промежуточного продукта; и
затем на второй стадии приготовления пропитку прокаленного промежуточного продукта первой стадии неорганической солью кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного носителя и прокаливание пропитанного носителя с
- 20 получением предшественника катализатора, причем данный способ отличается тем, что ни одну из неорганических солей кобальта, использованных на второй стадии приготовления, не используют на первой стадии приготовления.
2. Способ по п.1, в котором ни одно из органических соединений кобальта первой стадии приготовления не используют на второй стадии приготовления.
3. Способ по п.1, в котором пропитанный промежуточный продукт первой стадии
- 25 приготовления по меньшей мере частично сушат перед прокаливанием и/или в котором пропитанный носитель второй стадии приготовления по меньшей мере частично сушат перед прокаливанием.
4. Способ по п.3, который включает на первой стадии приготовления повторение, по меньшей мере один раз, пропитки одним органическим соединением кобальта, по
- 30 меньшей мере частичной сушки пропитанного промежуточного продукта и прокаливания по меньшей мере частично высушенного промежуточного продукта с получением прокаленного промежуточного продукта с более высоким содержанием кобальта.
5. Способ по п.3, который включает на второй стадии приготовления повторение,
- 35 по меньшей мере один раз, пропитки неорганической солью кобальта, по меньшей мере частичной сушки пропитанного носителя, прокаливания частично высушенного пропитанного носителя с получением предшественника катализатора с более высоким содержанием кобальта.
6. Способ по п.1, в котором используют органическое соединение кобальта и
- 40 неорганическую соль кобальта.
7. Способ по п.6, в котором неорганической солью кобальта на второй стадии приготовления является $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, причем $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде в качестве пропиточной жидкости.
8. Способ по п.6, в котором органическое соединение кобальта для первой стадии
- 45 приготовления получают реакцией соединения кобальта с органической кислотой, необязательно в присутствии источника противоиона.
9. Способ по п.8, в котором для получения органического соединения кобальта для первой стадии приготовления органическую кислоту выбирают из лимонной кислоты

(C₆H₈O₇), янтарной кислоты (C₄H₆O₄), щавелевой кислоты (C₂H₂O₄), уксусной кислоты (C₂H₄O₂), глюконовой кислоты (C₆H₁₂O₇) и ЭДТА; соединение кобальта представляет собой гидроксид кобальта, а источником противоиона, когда он присутствует, является аммиак.

5 10. Способ по п.6, в котором органическое соединение кобальта для первой стадии приготовления получают реакцией соединения кобальта с ацетилацетоном (C₅H₈O₂).

11. Способ по п.6, в котором органическое соединение кобальта для первой стадии приготовления представляет собой кобальт-аммоний цитрат.

10 12. Способ по п.6, в котором органическое соединение кобальта растворяют в воде в качестве пропиточной жидкости.

13. Способ по п.6, в котором пропитку и сушку на первой и второй стадиях приготовления проводят при температуре выше 25°C и пониженном давлении, тем самым обеспечивая условия, при которых не происходит быстрого разложения неорганической соли кобальта и органического соединения кобальта.

15 14. Способ по п.6, в котором предшественник катализатора является предшественником катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта.

15. Способ по п.6, в котором предшественник катализатора является предшественником катализатора гидрирования на основе кобальта.

20 16. Способ приготовления катализатора, который включает на первой стадии приготовления пропитку частиц носителя для катализатора органическим соединением кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного промежуточного продукта, и прокаливание пропитанного промежуточного продукта при температуре прокаливания не выше 400°C с получением прокаленного промежуточного продукта; и

25 затем на второй стадии приготовления пропитку прокаленного промежуточного продукта первой стадии неорганической солью кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного носителя, и прокаливание пропитанного носителя с получением предшественника катализатора, причем данный способ отличается тем, что ни одну из неорганических солей кобальта, использованных на второй стадии

30 приготовления, не используют на первой стадии приготовления; и восстановление предшественника катализатора и получение катализатора.

17. Способ синтеза углеводородов, который включает приготовление катализатора путем

35 пропитки, на первой стадии приготовления, частиц носителя для катализатора органическим соединением кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного промежуточного продукта, и прокаливание пропитанного промежуточного продукта при температуре прокаливания не выше 400°C с получением прокаленного промежуточного продукта;

40 затем пропитку, на второй стадии приготовления, прокаленного промежуточного продукта первой стадии неорганической солью кобальта в пропиточной жидкости с образованием пропитанного носителя, и прокаливания пропитанного носителя с получением предшественника катализатора, причем ни одну из неорганических солей кобальта, использованных на второй стадии приготовления, не используют на первой

45 стадии приготовления; и восстановления предшественника катализатора с получением катализатора;

и приведение в контакт водорода с монооксидом углерода при температуре выше 100°C и давлении по меньшей мере 10 бар с катализатором с образованием

углеводородов и необязательно оксигенатов углеводородов.

18. Способ по п.17, который представляет собой способ Фишера-Тропша в кипящем слое для получения восков.

19. Способ по п.17, который включает стадию гидроочистки для превращения
5 углеводородов и необязательно оксигенатов в жидкое топливо и другие химические продукты.

20. Способ гидрирования, который включает приготовление катализатора путем
пропитки, на первой стадии приготовления, частиц носителя для катализатора
органическим соединением кобальта в пропиточной жидкости с образованием
10 пропитанного промежуточного продукта, и прокаливания пропитанного
промежуточного продукта при температуре прокаливания не выше 400°C с получением
прокаленного промежуточного продукта;

затем пропитки, на второй стадии приготовления, прокаленного промежуточного
продукта первой стадии приготовления неорганической солью кобальта в пропиточной
15 жидкости с образованием пропитанного носителя, и прокаливания пропитанного
носителя с получением предшественника катализатора, причем ни одну из
неорганических солей кобальта, использованную на второй стадии приготовления, не
используют на первой стадии приготовления; и

восстановления предшественника катализатора с получением катализатора;
20 и приведение в контакт водорода и органического соединения с катализатором для
гидрирования органического соединения.

25

30

35

40

45