

### Кобальтовые катализаторы

Данное изобретение относится к кобальтовым катализаторам, содержащим кобальт на твердом носителе из диоксида титана и, в частности, к способу получения таких катализаторов.

В данной области известны катализаторы, содержащие кобальт на носителе, таком как диоксид кремния или оксид алюминия, применимые для реакций гидрирования, например для гидрирования химических продуктов, таких как альдегиды и нитрилы, и для получения углеводородов из синтез-газа реакцией Фишера-Тропша.

В WO-A-96/04072 раскрыт кобальтовый катализатор на переходном оксиде алюминия, содержащий от 3 до 40 мас.% кобальта и имеющий удельную поверхность кобальта более 30 м<sup>2</sup>/г.

В EP-A-0013275 раскрыты соосажденные кобальтдиоксидкремниевые катализаторы гидрирования, полученные добавлением при перемешивании щелочного осадителя к нагретой смеси, содержащей катионы кобальта, анионы силиката и твердые пористые частицы носителя, вследствие чего происходит осаждение ионов кобальта и силиката на твердые частицы носителя.

В WO-A-02/089978 раскрыт катализатор, предназначенный для использования в процессе Фишера-Тропша, включающий по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа, рутения, осмия, платины, палладия, иридия, рения, молибдена, хрома, вольфрама, ванадия, родия, меди, цинка и их комбинаций, и по меньшей мере один промотор, причем данный металл и промотор диспергированы на носитель с образованием частиц катализатора. Предпочтительный носитель представляет собой оксид алюминия. Частицы имеют удельную поверхность по БЭТ от около 100 до около 250 м<sup>2</sup>/г, и металл и промотор диспергированы на носитель таким образом, чтобы размер кристаллитов оксида металла составлял от около 40 до около 200 Å.

В некоторых реакциях может быть более предпочтительным использование кобальта, осажденного на носителе из диоксида титана, чем на носителе из оксида алюминия. Так, например, как сообщалось Oukaci et al. (Applied Catalysis A: General 186 (1999), 129-144), кобальт на носителе из диоксида титана предпочитается некоторыми специалистами для реакций Фишера-Тропша вследствие того, что он является более активным для гидрирования СО, чем кобальтовые катализаторы на носителе из диоксида алюминия или силикагеле или на других носителях. Кроме того, катализатор на носителе из диоксида титана может быть предпочтительным для использования в кислой реакционной среде, в которой носители на основе гамма-оксида алюминия могут проявлять склонность к растворению до некоторой степени.

В патенте US-A-5968991 раскрыт способ получения катализатора, применимого для проведения реакций гидрирования монооксида углерода, в особенности катализатора для реакций Фишера-Тропша. При получении катализатора раствор многофункциональной карбоновой кислоты, имеющей от 3 до 6 атомов углерода, в частности глутаминовой или лимонной кислоты, используется для пропитки и диспергирования соединения или соли рутения и соединения или соли каталитического металла либо металлов, например меди или металла группы железа, такого как железо, кобальт или никель, на носитель из огнеупорного неорганического оксида, такого как диоксид титана. В данном способе получения для достижения желаемого заполнения кобальтом необходимы повторные пропитки.

В патенте US-A-6130184 раскрыт способ получения кобальтсодержащего катализатора или предшественника катализатора, включающий смешивание диоксида титана или предшественника диоксида титана, жидкости и соединения кобальта, которое, по меньшей мере, частично не растворимо в используемой жидкой среде, с образованием смеси, формование и сушку полученной таким образом смеси с последующим прокаливанием.

В патенте US-A-5545674 раскрыт способ получения кобальтовых катализаторов, нанесенных на сферы из диоксида титана, включающий распыление горячих сфер из диоксида титана со смесью водного нитрата кобальта и перрениевой кислоты, необязательно после вымачивания сфер носителя в неводной жидкости, с получением неоднородно распределенного кобальтового катализатора.

В патенте US-A-4595703 раскрыт катализатор из кобальта-диоксида титана или промотированный диоксидом тория катализатор из кобальта-диоксида титана, используемый в процессе Фишера-Тропша, в котором кобальт или кобальт и диоксид тория смешивают или диспергируют на диоксид титана TiO<sub>2</sub> или содержащий диоксид титана носитель либо подложку, где подложка содержит рутил и анатаз при соотношении, равном по меньшей мере около 2:3 и предпочтительно по меньшей мере около 3:2.

В сравнении с другими каталитическими металлами, используемыми для реакций гидрирования, такими как медь и никель, кобальт является относительно дорогостоящим и поэтому для получения оптимальной активности желательно, чтобы как можно большее количество присутствующего кобальта находилось в активной форме, доступной для реагентов. Поэтому у катализаторов на носителе желательно максимально увеличить удельную поверхность кобальта. Желательно изготовить кобальтовый катализатор на носителе из диоксида титана, который был бы применим в процессе Фишера-Тропша, осаждением относительно высоко заполняющих хорошо диспергированных соединений кобальта на носитель.

Авторами предлагается способ получения катализатора, содержащего разновидности кобальта на твердом носителе из диоксида титана, включающий смешивание вместе частиц твердого носителя из

диоксида титана и водного раствора аминокarbonата кобальта и нагрев до повышенной температуры, достаточной для осуществления разложения аминокarbonата кобальта и осаждения соединений кобальта на указанный носитель.

В одном варианте изобретения авторами предлагается способ получения катализатора, содержащего разновидность кобальта на носителе из диоксида титана, включающий стадии смешивания материала из диоксида титана в форме частиц с водным раствором растворимого соединения кобальта, нагрева смеси материала в форме частиц и соединения кобальта для осуществления осаждения соединений кобальта на диоксид титана, фильтрации твердого остатка из водной среды и сушки.

В дополнительном варианте изобретения авторами также предлагается способ получения катализатора, включающий насыщение носителя из диоксида титана катализатора водным раствором аминокarbonата кобальта и удаление избытка раствора перед нагревом полученного продукта до температуры, достаточной для осуществления разложения аминокarbonата кобальта.

Содержащий твердый остаток катализатор может быть необязательно прокален и необязательно восстановлен.

Термин «разновидности кобальта» широко используется для включения как элементарного кобальта, так и кобальта в связанном состоянии, например в виде соединений, таких как оксиды кобальта и гидроксикарбонаты кобальта. Соединения кобальта, которые осаждаются на носитель в результате нагрева водного раствора растворимого соединения кобальта, включают разновидности основного карбоната кобальта и/или оксиды кобальта.

Катализатор обычно используется в его восстановленной форме, т.е. в которой большая доля разновидностей кобальта восстановлена до металлического кобальта. Однако катализатор может быть получен в форме предшественника, в которой кобальт присутствует в виде одного или более соединений, таких как оксиды или гидроксикарбонаты, способных восстанавливаться до элементарного кобальта. В данной форме материал может представлять собой предшественник катализатора и может быть обработан для восстановления соединений кобальта в металлический кобальт. Альтернативно, оксидный материал может быть сам по себе применим в качестве катализатора и использован в том виде, как он подается, например, для реакций окисления. Используемые в данном описании цифровые данные, касающиеся удельной поверхности кобальта, применимы к материалу после восстановления, но изобретение не ограничено обеспечением только восстановленного катализатора.

При использовании термина «общее содержание кобальта» авторами подразумевается количество кобальта, присутствующего в элементарной форме или в виде соединения. Однако обычно по меньшей мере 70 мас.% от общего содержания кобальта в восстановленном катализаторе будет находиться в элементарном состоянии.

Катализаторы изобретения предпочтительно имеют атомные отношения кобальта к титану в диапазоне от 0,01 до 50, в особенности от 0,03 до 25 и главным образом от 0,05 до 10.

Диоксид титана может быть получен из природных источников или может быть получен путем синтеза, например, он может представлять собой осажденный диоксид титана. Диоксид титана может быть в форме порошка или формованного гранулированного материала, например в виде экструдированных или таблетированных кусков диоксида титана. В формованных формах носитель может дополнительно содержать формующие кислоты, такие как смазка и/или связующее. Диоксид титана может необязательно содержать до 20 мас.% другого огнеупорного оксидного материала, обычно диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида циркония. Диоксид титана может альтернативно присутствовать в виде покрытия на носителе, которым предпочтительно является диоксид кремния или оксид алюминия, обычно в виде покрытия, состоящего из 0,5-5 монослоев диоксида титана на подложке. Поэтому, когда авторы ссылаются на диоксид титана, они включают при этом также подложки, покрытые диоксидом титана.

Подходящие порошкообразные диоксиды титана обычно имеют частицы со среднемассовым диаметром поверхности  $D[3.2]$  в диапазоне от 1 до 100 мкм, в особенности от 3 до 100 мкм. При необходимости размер частиц может быть увеличен суспендированием диоксида титана в воде и распылительной сушкой. Удельная поверхность частиц по БЭТ предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 500 м<sup>2</sup>/г. Традиционные носители из диоксида титана для катализаторов Ф-Т (F-T) основаны на рутильных формах диоксида титана, который имеет очень высокое сопротивление истиранию по сравнению с анатазными формами. Указанные диоксиды титана обычно имеют относительно низкую удельную поверхность, например около 10-100 м<sup>2</sup>/г. Носители из диоксида титана катализатора с повышенной удельной поверхностью, имеющие удельные поверхности >300 м<sup>2</sup>/г, в настоящее время коммерчески доступны и являются очень подходящими для использования в настоящем изобретении.

Гранулированные диоксиды титана могут иметь множество форм и размеров частиц, зависящих от формы или штампа, использованных в их производстве. Так, например, частицы могут иметь форму поперечного сечения, которая является круговой, продольной или другой формой, и длину от около 1 до 10 мм. Удельная поверхность обычно находится в диапазоне 10-500 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно от 100 до 400 м<sup>2</sup>/г.

Объем пор диоксида титана обычно составляет от около 0,1 до около 4 мл/г, предпочтительно от

0,2 до 2 мл/г, и средний диаметр пор предпочтительно составляет от 2 до около 30 нм.

Соединение кобальта наиболее предпочтительно представляет собой аминокобальтовое комплексное соединение, которое образовано *in situ* в водном растворе растворением основного карбоната кобальта в растворе карбоната аммония в водном гидроксиде аммония с получением продукта с требуемым содержанием кобальта. Раствор аминокарбоната кобальта может быть получен растворением основного карбоната кобальта в водном растворе карбоната аммония или карбамата аммония, содержащем дополнительно гидроксид аммония. Относительные количества должны быть такими, чтобы рН раствора находился в диапазоне от 7,5 до 12, предпочтительно от 9 до 12. Раствор предпочтительно содержит от 0,1 до 2,5 моль кобальтового комплекса на литр. Когда концентрация кобальта повышается, тогда обычно доля ионов карбоната относительно ионов гидроксида в загрузке основного карбоната кобальта должна возрастать. Для обеспечения регулируемой вязкости суспензии, когда примешивают частицы носителя, может быть добавлен дополнительный раствор гидроксида аммония. Затем аминокобальтовое комплексное соединение нагревают, например, до температуры в диапазоне от 60 до 110°C, вызывая разложение аминокобальтового комплекса с выделением аммиака и диоксида углерода и осаждение соединения кобальта на поверхности и в порах диоксида титана. Данную стадию обычно осуществляют во время суспендирования порошков диоксида титана с соединением кобальта с тем, чтобы затем суспензия поддерживалась при повышенной температуре в течение периода времени после периода старения. Затем твердый материал отфильтровывают из водной среды, промывают и сушат. При использовании данного варианта способа изобретения может быть получен катализатор, имеющий высокое содержание кобальта в дисперсии и высокую загрузку кобальта, например >10 мас.% кобальта (более предпочтительно >15 мас.% кобальта), за одну стадию осаждения.

Количество кобальта в катализаторе может изменяться при изменении относительного количества кобальта и носителя, присутствующих в реакционной смеси, и при регулировании концентрации раствора соединения кобальта.

Альтернативно соединение кобальта абсорбируется в пористую структуру частиц диоксида титана за счет пропитки частиц диоксида титана раствором соединения кобальта. Частицы могут быть затем выделены из оставшегося раствора, и может быть осуществлен процесс старения путем их нагрева, например, до температуры выше 100°C, в течение периода старения, равного по меньшей мере 60 мин, предпочтительно по меньшей мере 100 мин, для разложения соединения кобальта, удерживаемого в частицах, с осаждением разновидностей кобальта в структуре частиц диоксида титана. Частицы могут быть подвергнуты последовательным пропиткам, например выделению их из пропиточного раствора и сушке перед последующей пропиткой.

Твердый материал может быть затем прокален на воздухе, например при температуре в диапазоне от 250 до 450°C, для разложения соединения кобальта до оксида кобальта. Образовавшийся предшествующий катализатора может быть затем восстановлен, например, водородом при температуре от 300 до 550°C, более предпочтительно при температуре ниже около 500°C, например при температуре 330-420°C. При восстановлении большая часть оксида кобальта, если не весь оксид кобальта, восстанавливается до металлического кобальта; в результате получается металлический кобальт в высокодисперсной форме, т.е. имеющий высокую удельную поверхность кобальта. Альтернативно, соединение кобальта может быть восстановлено непосредственно, т.е. без необходимости в стадии прокаливания.

Количества используемых диоксида титана и аминокарбоната кобальта предпочтительно являются такими, чтобы атомное отношение кобальта к титану находилось в диапазоне от 0,03 до 5. Независимо от содержания кобальта в катализаторе размер частиц катализатора является, по существу, таким же, как размер частиц диоксида титана.

Катализаторы изобретения предпочтительно содержат в общем от 3 до 75 мас.% кобальта. Когда используется форма диоксида титана с низкой удельной поверхностью, т.е. имеющая удельную поверхность по БЭТ <100 м<sup>2</sup>/г, тогда общее содержание кобальта может часто составлять менее 40 мас.%, например 5-35 мас.%. Требуемое количество кобальта изменяется в зависимости от типа реакции, для которой используется катализатор. Выбор подходящего количества кобальта легко определяется или он известен специалистам в данной области. Предпочтительные катализаторы обычно имеют удельную поверхность кобальта от 15 до 100, в частности от 20 до 40 м<sup>2</sup>/г общего содержания кобальта.

Удельная поверхность кобальта определяется хемосорбцией Н<sub>2</sub>. Образец (массой примерно 0,5 г) дегазируют и сушат в вакууме при 120°C и затем восстанавливают нагревом до 425°C (если специально не указано иным образом) со скоростью 3°C/мин с одновременным пропусканием через образец водородного газа со скоростью потока 250 мл/мин в течение 18 ч. Затем образец нагревают в вакууме до 450°C в течение 10 мин и поддерживают при указанных условиях в течение 2 ч. После данной предварительной обработки проводят хемосорбционный анализ при 150°C с использованием чистого Н<sub>2</sub> газа. Полную изотерму измеряют до давления Н<sub>2</sub> 800 мм Нг и прямолинейный участок изотермы хемосорбции между 300 и 800 мм Нг экстраполируют до нулевого давления, чтобы вычислить объем газа (V), который хемосорбирован образцом. Затем вычисляют удельную поверхность металла, исходя из следующего уравнения:

$$\text{Удельная поверхность кобальта} = (6,023 \times 10^{23} \times V \times SF \times A) / 22414,$$

где V = поглощение водорода, мл/г;

SF = стехиометрический фактор (предположительно равный 2 для хемосорбции  $H_2$  на Co);

A = площадь поверхности, занятая одним атомом кобальта (предположительно  $0,0662 \text{ nm}^2$ ).

Данный метод расчета удельной поверхности кобальта описан в Operators Manual for the Micromet-  
rics ASAP 2000 Chemi System, V. 1.00, Appendix C, (Part no 200-42808-01, 18<sup>th</sup> January 1991).

Для реакций гидрирования активной формой кобальта является элементарный кобальт, хотя в активном катализаторе скорее только часть кобальта, чем весь кобальт, обычно восстанавливается до элементарной формы. Следовательно, применимой мерой является экспонируемая удельная поверхность элементарного кобальта на 1 г общего количества присутствующего кобальта. Если специально не указано иначе, то использованный в данном описании термин «общее содержание кобальта» выражен в частях по весу кобальта (в пересчете на металлический кобальт, причем независимо от того, в какой форме в действительности присутствует кобальт: в виде металла или в виде соединения, например в виде оксидов кобальта) на 100 частей по весу катализатора или его предшественника.

Применимые каталитические продукты в зависимости от применения, для которого изготовлен катализатор, представляют собой сухой осажденный продукт, прокаленный (оксидный) продукт или восстановленный продукт.

Когда для получения активной формы катализатора для требуемой реакции каталитической композиции необходима такая стадия как прокаливание и/или восстановление, можно говорить о предшественнике катализатора.

В невосстановленной форме катализаторы могут быть применимы в окислительных реакциях, например, для окисления органических соединений, как, например, при обработке сточных вод, содержащих органические вещества.

Каталитические композиции изобретения могут необязательно включать один или более металлических промоторов. Подходящие металлические промоторы включают бор, церий, хром, медь, иридий, железо, лантан, марганец, молибден, палладий, платину, рений, родий, рутений, стронций, вольфрам, ванадий, цинк, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, титан, цирконий и другие редкоземельные металлы и их комбинации. Выбор металлического промотора зависит от требуемого применения катализатора. Предпочтительный промотор представляет собой рений, действие которого проявляется в промотировании образования высокой удельной поверхности кобальта в восстановленном катализаторе.

Катализаторы в восстановленной форме могут быть использованы для реакций гидрирования, таких как гидрирование ароматических или олефиновых соединений, например восков, нитро-, нитрильных или карбонильных соединений, например, для превращения нитробензола в анилин или превращения нитрилов жирных кислот в амины или для гидрирования альдегидов до соответствующих спиртов. Они могут быть также применены для гидрирования парафинов с целью удаления из них следов ненасыщенности. Они могут быть также применены в широком диапазоне других реакций, например в процессе Фишера-Тропша, т.е. где водород и монооксид углерода взаимодействуют в присутствии катализатора с образованием высших углеводородов. Такая реакция может быть частью всего процесса конверсии природного газа в нефтяные соединения, в котором газовая смесь водород/монооксид углерода представляет собой синтез-газ, образованный конверсией природного газа с водяным паром.

Катализатор может быть получен в форме концентрата каталитических частиц, диспергированных в среду подходящего носителя, например в застывшее соевое масло или углеводороды парафинового ряда. Количество катализатора в указанном концентрате предпочтительно является таким, чтобы концентрат имел общее содержание кобальта от 3 до 30 мас.%, предпочтительно от 5 до 15 мас.%. Катализатор может быть альтернативно подвергнут процессу образования формованных кусков, такому как гранулирование, таблетирование, экструзия и другие известные методы, необязательно с добавлением вспомогательных веществ, таких как смазки или связующие.

Когда катализатор следует использовать в восстановленной форме, он может быть подан не в восстановленной форме, т.е. в виде предшественника катализатора, подлежащего перед использованием восстановлению *in situ*, или альтернативно катализатор может быть восстановлен и затем пассивирован для защиты восстановленного металла во время последующего хранения и транспортировки. Способы защиты катализатора хорошо известны.

Данное изобретение иллюстрировано следующими примерами, в которых применяемый исходный раствор был получен с использованием 1707 г раствора аммиака (SG 0,89, 30% аммиак), 198 г карбоната, 218 г основного карбоната кобальта (46,5 мас.% Co, объемная плотность 0,640 г/мл) и 1877 г деминерализованной воды. Общий объем исходного раствора составлял 4 л.

Использованный носитель представлял собой диоксид титана P25, поставляемый фирмой Degussa, имеющий удельную поверхность  $50,6 \text{ m}^2/\text{г}$  (измеренную методом по БЭТ) и объем пор (определенный азотной порометрией из значений изотермы десорбции  $P/P_0=0,980$ ) около  $14 \text{ мл/г}$  и средний диаметр D [3.2], равный  $1,7 \text{ мкм}$ . Средний диаметр пор, вычисленный в виде  $4V_p/S_{BET}$ , где  $V_p$  представляет собой объем пор ( $\text{м}^3/\text{г}$ ) и  $S_{BET}$  представляет собой удельную поверхность по БЭТ ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), был равен примерно  $11 \text{ нм}$ . Фазовое отношение в данном диоксиде титана: 83% анатаза и 17% рутила.

## Пример 1.

Порцию исходного раствора разбавляли 7 об.ч. 9 мас.% раствора аммиака на 1 об.ч. исходного раствора для уменьшения вязкости суспензии, полученной смешиванием раствора с частицами носителя. pH разбавленного исходного раствора был равен 11,1.

Частицы носителя из диоксида титана и количество разбавленного исходного раствора, соответствующее номинально 5 мас.% кобальта в пересчете на массу частиц диоксида титана, загружали в сосуд с мешалкой, снабженный конденсатором для удаления жидкости перегонкой. Смесь нагревалась до кипения при одновременном поддержании перемешивания и при температуре около 96°C в течение некоторого периода времени поддерживали слабое кипячение. Примерно через 90 мин общего времени нагрева раствор стал прозрачным. Примерно через 130 мин общего времени нагрева часть смеси фильтровали и твердое вещество извлекали, промывали и затем сушили всю ночь на воздухе при 110°C с получением при этом образца А.

Продолжали слабое кипячение оставшейся порции смеси в течение еще 20 мин (для получения общего времени нагрева 150 мин) и затем смесь фильтровали и твердое вещество извлекали, промывали и затем сушили всю ночь на воздухе при 110°C с получением при этом образца В.

Полученные предшественники катализатора А и В затем восстанавливали пропусканьем водорода через слой катализатора при одновременном нагреве до 425°C. Удельную поверхность кобальта определяли хемосорбцией водорода, которая была раскрыта в данном описании.

## Пример 2.

Повторяли пример 1, но при этом использовали неразбавленный исходный раствор, общее время нагрева было равно 130 и 150 мин. Количество применяемого исходного раствора было таким, чтобы получить номинально 10 мас.% кобальта в пересчете на массу частиц диоксида титана.

## Пример 3.

Повторяли пример 1, но при этом использовали 1 об.ч. 9 мас.% раствора аммиака на 1 об.ч. исходного раствора и количество разбавленного исходного раствора было таким, чтобы получить номинально 15 мас.% кобальта в пересчете на массу частиц диоксида титана. Общее время нагрева составляло 120, 140 и 160 мин.

## Пример 4.

Повторяли пример 2, но при этом использовали неразбавленный исходный раствор в таком количестве, чтобы номинальное содержание кобальта составляло 20 мас.% в пересчете на массу частиц диоксида титана. Общее время нагрева составляло 70, 95, 120 и 135 мин.

## Пример 5.

Повторяли пример 1, но при этом использовали 1 об.ч. 9 мас.% раствора аммиака на 1 об.ч. исходного раствора, и количество разбавленного исходного раствора было таким, чтобы получить номинально 25 мас.% кобальта в пересчете на массу частиц диоксида титана. Общее время нагрева составляло 60, 80 и 100 мин.

Содержание кобальта в восстановленном катализаторе подсчитывали, исходя из измеренного содержания кобальта в невосстановленном материале и из разницы масс невосстановленного материала и восстановленного катализатора. Результаты хемосорбции показаны в табл. 1.

Образец предшественника примера 4D, т.е. до восстановления, подвергали восстановлению с программным регулированием температуры в потоке азотного газа, содержащего 5% водорода. Образец сначала нагревали до 120°C для удаления влаги и затем от 120 до 1000°C в потоке водорода со скоростью нагрева 5°C/мин. Изменение концентрации водорода в отходящем газе по сравнению с поступающим газом регистрировали катарометром, показывающим расход водорода при каждой температуре. Результаты показывали пики при 195, 275 и 435°C. Пик при 275°C, вероятно, соответствовал восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$ , тогда как пик при 435°C соответствовал восстановлению  $\text{CoO}$  в металлический кобальт. Доказательство восстановления разновидностей кобальта при высоких температурах, предполагающее, что весь кобальт может быть восстановимым, отсутствует, и в действительности происходит образование небольшого количества невосстанавливаемого титаната кобальта.

Таблица 1

| Пример | Время нагрева (мин.) | Содержание кобальта (мас. %)     |                             | Удельная поверхность кобальта                   |                            |
|--------|----------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|----------------------------|
|        |                      | Предшественник до восстановления | Восстановленный катализатор | м <sup>2</sup> /г восстановленного катализатора | м <sup>2</sup> /г кобальта |
| 1А     | 130                  | 5,5                              | 5,8                         | 1,0   | 17                         |

Продолжение табл. 1

|    |     |      |      |     |    |
|----|-----|------|------|-----|----|
| 1B | 150 | 5,4  | 5,6  | 1,4 | 25 |
| 2A | 130 | 10,1 | 11,0 | 2,5 | 23 |
| 2B | 150 | 10,0 | 11,0 | 1,9 | 17 |
| 3A | 120 | 15,9 | 17,8 | 4,1 | 23 |
| 3B | 140 | 16,0 | 17,8 | 3,9 | 22 |
| 3C | 160 | 16,0 | 17,8 | 3,8 | 21 |
| 4A | 70  | 16,1 | 18,1 | 4,6 | 25 |
| 4B | 95  | 20,8 | 24,2 | 4,0 | 17 |
| 4C | 120 | 21,1 | 24,6 | 5,4 | 22 |
| 4D | 135 | 21,1 | 24,6 | 5,1 | 21 |
| 5A | 60  | 26,4 | 31,4 | 6,4 | 20 |
| 5B | 80  | 27,4 | 32,7 | 4,1 | 13 |
| 5C | 100 | 27,7 | 32,5 | 5,7 | 18 |

Для сравнения, восстановлению с программным регулированием температуры при таких же условиях подвергали катализатор, содержащий 20% Co на носителе из гамма-оксида алюминия (Puralox™ HP 14/150, доступный от Sasol), полученный подобной методикой. Соответствующие пики встречались примерно при температурах 225, 295 и 600°C соответственно. Кроме того, при 800-900°C присутствовал небольшой широкий пик, указывающий на присутствие трудновосстанавливаемого соединения кобальта, которым предположительно является алюминат кобальта. Таким образом, кобальтовые катализаторы на носителе из диоксида титана являются более легко восстанавливаемыми, чем сравнительный катализатор на носителе из оксида алюминия.

Примеры 6-10.

Катализаторы получали, следуя методике, раскрытой в примере 1, при этом использовали носитель из диоксида титана P25, который был прокален при 730°C в течение 4 ч для повышения содержания рутильной фазы. Прокаленный носитель состоял из примерно 75% рутильной и 25% анатазной формы диоксида титана. Когда было необходимо, исходный раствор разбавляли 30% водным раствором аммиака для обеспечения того, чтобы суспензия имела подходящую вязкость, и количество диоксида титана и раствора регулировали для обеспечения требуемого конечного содержания кобальта. Результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

|     |     |      |      |     |      |
|-----|-----|------|------|-----|------|
| 6A  | 75  | 7,0  | 7,2  | 1,7 | 23,8 |
| 6B  | 90  | 7,1  | 7,4  | 2,0 | 27,0 |
| 6C  | 105 | 7,2  | 7,5  | 2,3 | 30,5 |
| 6D  | 120 | 7,1  | 7,5  | 2,0 | 26,7 |
| 6E  | 150 | 7,3  | 7,8  | 1,9 | 24,4 |
| 7A  | 75  | 10,1 | 10,8 | 2,3 | 21,2 |
| 7B  | 90  | 9,9  | 10,6 | 2,5 | 23,5 |
| 7C  | 105 | 9,8  | 10,2 | 2,3 | 22,5 |
| 7D  | 120 | 9,9  | 10,7 | 2,3 | 21,5 |
| 7E  | 150 | 9,6  | 10,2 | 1,9 | 18,7 |
| 8A  | 85  | 13,2 | 14,4 | 2,7 | 18,8 |
| 8B  | 100 | 13,8 | 15,1 | 2,9 | 19,2 |
| 8C  | 115 | 13,7 | 15,0 | 3,4 | 22,7 |
| 8D  | 130 | 13,6 | 15,0 | 2,6 | 17,4 |
| 8E  | 150 | 13,9 | 14,9 | 3,4 | 22,8 |
| 9A  | 90  | 21,6 | 25,1 | 3,6 | 14,3 |
| 9B  | 105 | 21,8 | 25,3 | 3,3 | 13,0 |
| 9C  | 120 | 21,9 | 25,7 | 3,8 | 14,8 |
| 9D  | 135 | 22,1 | 25,6 | 3,3 | 12,9 |
| 9E  | 150 | 21,4 | 24,6 | 4   | 16,3 |
| 10A | 75  | 22,6 | 26,6 | 3,9 | 14,7 |
| 10B | 90  | 22,4 | 26,0 | 3,2 | 12,3 |
| 10C | 105 | 22,8 | 26,4 | 3,6 | 13,6 |
| 10D | 120 | 22,3 | 25,9 | 3,5 | 13,5 |
| 10E | 150 | 22,7 | 25,7 | 4,5 | 17,5 |

## Пример 11.

Кобальтовый катализатор на носителе из диоксида титана, содержащий 20 мас.% кобальта, полученный, следуя методике примера 1, пропитывали 45% водным раствором перрениевой кислоты путем распыления раствора в содержащий катализатор вращающийся барабан. Количество раствора рассчитывали таким образом, чтобы получить в катализаторе 1 мас.% рения. Удельную поверхность измеряли с использованием указанной выше хемосорбции водорода и результаты для промотированного Re и непромотированного Re катализатора показаны в табл. 3. Удельную поверхность измеряли для температуры восстановления 425°C и также для образца, восстановленного при 350°C. Восстановление Re-содержащего катализатора с программным регулированием температуры показало основной максимальный пик, соответствующий восстановлению оксида кобальта примерно при 400°C, по сравнению с температурой, равной примерно 435°C, для катализатора, не содержащего рения.

Таблица 3

| Пример 11                     | Мас. %Re<br>(до восстановления) | Содержание кобальта (мас. %)     |                                     |                                     | Удельная поверхность кобальта                 |                                     |   |                                     |
|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|
|                               |                                 | Предшественник до восстановления | Восстановленный катализатор (425°C) | Восстановленный катализатор (350°C) | (м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> катализатора) | (м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> Co) | (м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> катализатора) | (м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup> Co) |
| Непромотированный катализатор | -                               | 19,5                             | 22,9                                | 21,7                                | 4,8   | 20,9                                | 7,2   | 33,2                                |
| Легированный Re               | 1,0                             | 19,5                             | 22,4                                | 21,6                                | 5,4   | 24,1                                | 6,2   | 28,7                                |

## Пример 12.

Эксплуатационные качества катализатора (пример 5C) испытывали в реакции Фишера-Тропша. Катализатор (10 г) сначала восстанавливали в реакторе с неподвижным слоем при 400°C в течение 4 ч с использованием H<sub>2</sub>, подаваемого со скоростью 700 мл/мин. Затем 7,6 г восстановленного катализатора переносили в 1 л CSTR и повторно восстанавливали in situ при 230°C в течение 15 ч с использованием водорода, подаваемого со скоростью 5 л нормального/ч/г катализатора перед началом реакции Фишера-Тропша при давлении 20 бар и 180°C и повышении температуры до 210°C в течение 3 ч. Затем регулировали поток газовой смеси (молярное отношение H<sub>2</sub>:CO 2,1:1) до достижения степени конверсии, равной примерно 50%. При объемной скорости H<sub>2</sub> 5 л нормального/ч/г катализатора через 48,5 ч наблюдали следующие эксплуатационные качества: степень конверсии CO 51,4% при следующих показателях селективности к различным продуктам: 4,3% к CH<sub>4</sub>, 0,3% к CO<sub>2</sub>, 1,67% к C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>олефинам, 1,42% к C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>парафинам и 92,31% к C<sub>5</sub>+ органическим соединениям. Для сравнения полученный подобной методикой кобальт на катализаторах из оксида алюминия испытывали при таких же условиях, полученные селективности показаны в табл. 4.

## Пример 13.

Получали катализаторы с использованием способа изобретения, в котором носитель представлял собой оксид алюминия, покрытый диоксидом титана. Носитель получали разбавлением 128 г тетраизопропилтитаната (VERTEC™ TPT) в 1000 г изопропанола и последующим смешиванием с 400 г гамма-оксида алюминия (Puralox™ HP 14/150, доступный от Sasol) при 45°C в течение 30 мин в роторном испарителе. Затем изопропанол удаляли перегонкой, и температуру повышали до 90°C, и давление снижали до вакуума. Полученные частицы прокаливали при 400°C в течение 8 ч после сушки при 120°C в течение по меньшей мере 15 ч. Носитель содержал 5,4% Ti в пересчете на массу оксида алюминия. Образцы 13A и 13B получали с использованием указанных носителей, следуя методике примера 1.

Таблица 4

|                                     | Пример 5C      | Сравнительный образец А | Сравнительный образец В |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|
| %Co (восстановленный катализатор)   | 27,7           | 32,8                    | 19,3+1%Re               |
| Носитель                            | Диоксид титана | Гэта-оксид алюминия     | Гамма-оксид алюминия    |
| Конверсия CO (%)                    | 54             | 61                      | 49                      |
| Селективность (CH <sub>4</sub> ), % | 4,3            | 6,5                     | 8,2                     |
| Селективность (CO <sub>2</sub> ) %  | 0,3            | 0,2                     | 0,4                     |

Продолжение табл. 4

|  |      |      |      |
|--|------|------|------|
| Селективность (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> олефин), %   | 1,7  | 4,5  | 3,9  |
| Селективность C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> парафин), %   | 1,4  | 6,0  | 6,5  |
| Селективность (C <sub>5+</sub> органические соединения), % | 92,3 | 81,8 | 82,0 |

Пример 14.

400 г оксида алюминия Puralox™ HP 14/150 смешивали с раствором 138 г 76% водного раствора лактата титана, разбавленного в 2500 г деионизированной воды, в течение 30 мин. С использованием 192 г 14% раствора аммиака pH образовавшейся суспензии доводили до значения 9,5. Затем вакуумной фильтрацией удаляли твердое вещество, повторно суспендировали в воде и дважды промывали 2 л деионизированной воды. Полученные частицы прокаливали при 400°C в течение 8 ч после сушки при 120°C в течение по меньшей мере 15 ч. Носитель содержал 5,4% Ti в пересчете на массу оксида алюминия. Затем носитель использовали для получения катализаторов 14А и 14В, следуя методике примера 1. Удельные поверхности кобальта определяли указанной выше хемосорбцией H<sub>2</sub>, результаты показаны в табл. 5.

Таблица 5

| Пример | Время нагрева (мин) | Содержание кобальта (мас. %)     |                             | Удельная поверхность кобальта                   |                            |
|--------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|----------------------------|
|        |                     | Предшествующий до восстановления | Восстановленный катализатор | м <sup>2</sup> /г восстановленного катализатора | м <sup>2</sup> /г кобальта |
| 13А    | 110                 | 14,6                             | 16,5                        | 12,3  | 74,4                       |
| 13В    | 110                 | 29,6                             | 38,0                        | 21,1  | 55,5                       |
| 14А    | 110                 | 15,5                             | 17,6                        | 12,2  | 69,3                       |
| 14В    | 110                 | 30,7                             | 41,0                        | 21,8  | 53,5                       |

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора, содержащего разновидности кобальта на носителе из диоксида титана, включающий смешивание вместе носителя из диоксида титана и водного раствора аминокarbonата кобальта и нагрев до температуры от 60 до 110°C для осуществления разложения аминокarbonата кобальта и осаждения нерастворимого соединения кобальта на носитель из диоксида титана.

2. Способ по п.1, включающий насыщение носителя из диоксида титана водным раствором аминокarbonата кобальта и удаление избытка раствора перед нагревом полученного продукта до температуры, достаточной для осуществления разложения аминокarbonата кобальта.

3. Способ по п.1, в котором смесь носителя из диоксида титана и указанного раствора кобальта нагревают до температуры, достаточной для осуществления разложения аминокarbonата кобальта *in situ*, перед выделением твердого катализатора из смеси и перед сушкой.

4. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий стадию прокаливания полученного каталитического продукта при температуре от 200 до 600°C.

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий стадию восстановления полученного каталитического продукта водородом при температуре от 300 до 550°C.

6. Катализатор, полученный способом по любому из пп.1-5.

7. Способ гидрирования органического соединения, содержащего олефиновую, карбонильную, нитрильную, нитро- или ароматическую группу, включающий взаимодействие указанного соединения с водородом в присутствии катализатора по п.6.

8. Способ получения углеводорода взаимодействием монооксида углерода с водородом в присутствии катализатора по п.6.

