

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201590158 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2015.08.31

(22) Дата подачи заявки
2013.09.11

(51) Int. Cl. *B01J 19/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(54) ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША

(31) 1214122.2; 61/716,772; 13/802,921

(32) 2012.08.07; 2012.10.22; 2013.03.14

(33) GB; US; US

(86) PCT/US2013/059142

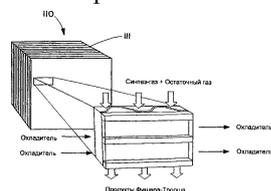
(87) WO 2014/026204 2014.02.13

(71) Заявитель:
ВЕЛОСИС, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Ливнесс Стивен Клод, Дэйли Фрэнсис
(US), Ричард Лора (GB), Ругмини
Среекала (IN)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Заявляемое изобретение относится к процес-
су осуществления реакции Фишера-Тропша, вклю-
чающей протекание смеси реагентов, содержащей
свежий синтез-газ и остаточный газ, в микрока-
нальном реакторе в контакте с катализатором с це-
лью образования по меньшей мере одного угле-
водородного продукта, причем катализатор полу-
чают из предшественника катализатора, содержа-
щего кобальт, и поверхностно-модифицированной
подложки катализатора.



201590158

A1

A1

201590158

ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША

В соответствии с §119(e) 35 раздела Кодекса США, настоящая заявка испрашивает приоритет по предварительной патентной заявке США 61/716,772, поданной 22 октября 2012 г. Также в соответствии с §119(d) 35 раздела Кодекса США, настоящая заявка испрашивает приоритет по патентной заявке Соединенного Королевства № 1214122,2, поданной 7 августа 2012 г. Указанные заявки включены в настоящую заявку путем ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к процессу Фишера-Тропша, в частности к процессу Фишера-Тропша, проводимому в микроканальном реакторе.

Уровень техники

Процесс Фишера-Тропша включает преобразование реагента, содержащего H_2 и CO , в один или большее количество углеводородных продуктов в присутствии катализатора.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к процессу осуществления реакции Фишера-Тропша, включающему: протекание смеси реагентов в микроканальном реакторе в контакте с катализатором с целью образования по меньшей мере одного углеводородного продукта с более высоким молекулярным весом; причем катализатор получен из предшественника катализатора, содержащего кобальт, ускоритель, такой как Pd, Pt, Rh, Ru, Re, Ir, Au, Ag и/или Os, и поверхностно-модифицированной подложки, причем поверхность подложки модифицирована путем ее обработки диоксидом кремния, диоксидом титана, диоксидом циркония, оксидом магния, оксидом хрома (III), оксидом алюминия (III) или смесью двух или более указанных соединений; причем продукт также содержит остаточный газ, а по меньшей мере часть остаточного газа отделяют от

углеводородного продукта с более высоким молекулярным весом и смешивают со свежим синтез-газом для получения смеси реагентов, причем объемное соотношение свежего синтез-газа и остаточного газа находится в пределах от примерно 1:1 до примерно 10:1, или от примерно 1:1 до примерно 8:1, или от примерно 1:1 до примерно 6:1, или от примерно 1:1 до примерно 4:1, или от примерно 3:2 до примерно 7:3, или примерно 2:1; смесь реагентов содержит H_2 и CO , причем молярное соотношение H_2 и CO в смеси реагентов, основанное на концентрации CO в свежем синтез-газе, находится в пределах от примерно 1,4:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,5:1 до примерно 2,1:1, или от примерно 1,6:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,7:1 до 1,9:1; и причем конверсия CO для свежего синтез-газа в смеси реагентов составляет по меньшей мере примерно 70% или по меньшей мере примерно 75%, или по меньшей мере примерно 80%, или по меньшей мере примерно 85%, или по меньшей мере примерно 90%; а селективность по метану в продукте находится в пределах от примерно 0,01 до 10%, или от примерно 1% до примерно 10%, или от примерно 1% до примерно 5%, или от примерно 3% до примерно 9%, или от примерно 4% до примерно 8%.

Однопроходная конверсия CO для CO в смеси реагентов (т.е. CO из свежего синтез-газа вкупе с CO из остаточного газа, смешиваемого со свежим синтез-газом) может находиться в пределах от примерно 70% до примерно 90%, или от примерно 70% до примерно 85%, или от примерно 70% до примерно 80%.

Конверсия CO для CO в свежем синтез-газе может находиться в пределах от примерно 88% до примерно 95%, или от примерно 90% до примерно 94%, или от примерно 91 до примерно 93%.

Подложка может содержать оксид тугоплавкого металла, карбид, углерод, нитрид или смесь двух или более указанных веществ. Подложка может содержать оксид алюминия (III), диоксид циркония, диоксид кремния, диоксид титана или смесь двух или более указанных соединений.

Подложка может содержать модифицированную TiO_2 подложку из диоксида кремния, причем подложка содержит по меньшей мере 11% по весу TiO_2 , или от примерно 11% до примерно 30% по весу TiO_2 , или от примерно 15 до примерно 17% по весу TiO_2 , или примерно 16% по весу TiO_2 .

Поверхность поверхностно-модифицированной подложки может быть аморфной.

Предшественник катализатора может содержать оксид кобальта. Оксид кобальта может содержать Co_3O_4 .

Микроканальный реактор может содержать по меньшей мере один рабочий микроканал, находящийся в тепловой связи с теплообменником, причем катализатор расположен в рабочем микроканале.

Микроканальный реактор может содержать множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах.

Микроканальный реактор может содержать множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах, а каждый теплообменный канал находится в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, по меньшей мере один патрубок для внесения смеси реагентов в рабочие микроканалы, по меньшей мере один патрубок для отвода продукта из рабочих микроканалов, по меньшей мере один патрубок для внесения теплообменной жидкости в теплообменные каналы, и по меньшей мере один патрубок для отвода теплообменной жидкости из теплообменных каналов.

В сосуде может быть расположено множество микроканальных реакторов, причем каждый микроканальный реактор содержит множество

рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах, каждый теплообменный канал находится в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, а сосуд снабжен патрубком для внесения смеси реагентов в рабочие микроканалы, патрубком для отвода продукта из рабочих микроканалов, патрубком для внесения теплообменной жидкости в теплообменные каналы, и патрубком для отвода теплообменной жидкости из теплообменных каналов.

Катализатор может быть в измельченной твердой фазе. Микроканальный реактор содержит один или более рабочих микроканалов, а катализатор может быть нанесен в виде покрытия на внутренние стенки рабочих микроканалов или может быть выращен на внутренних стенках рабочих микроканалов. Катализатор может быть размещен на подложке, имеющей конфигурацию потока мимо катализатора, потока сквозь катализатор или змеевиковую конфигурацию. Катализатор может быть размещен на подложке, имеющей конфигурацию пены, волокна, комка, ребра или комбинацию двух или более указанных конфигураций. Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может содержать один или большее количество углеводородов с температурой кипения по меньшей мере примерно 30°C при атмосферном давлении.

Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может содержать один или большее количество углеводородов с температурой кипения выше примерно 175°C при атмосферном давлении. Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может содержать один или большее количество парафинов и/или один или большее количество олефинов, содержащих от примерно 5 до примерно 100 атомов углерода. Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может содержать один или большее количество олефинов, один или большее количество нормальных парафинов, один или большее количество

изопарафинов или смесь двух или более указанных веществ. Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может быть также обработан путем разделения, разделения на фракции, гидрокрекинга, гидроизомеризации, депарафинизации или комбинации двух или более указанных процессов. Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может быть также обработан с получением масла смазочной вязкости или среднестиллятного топлива. Алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом может быть также обработан с получением топлива.

Микроканальный реактор может содержать по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем теплообменник содержит по меньшей мере один теплообменный канал, находящийся в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, причем по рабочему микроканалу ток флюида идет в одном направлении, а по теплообменному каналу ток флюида идет в направлении, параллельном, противоположном или поперечном току флюида по рабочему микроканалу.

Микроканальный реактор может содержать по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем по длине рабочего микроканала обеспечен специально подобранный теплообменный профиль, а местное высвобождение тепла в результате реакции, осуществляемой в рабочем микроканале, соответствует охлаждению, обеспечиваемому теплообменником.

Микроканальный реактор может содержать множество рабочих микроканалов, причем рабочие микроканалы обеспечены путем размещения волнообразного элемента между планарными листами. Микроканальный реактор может также содержать множество теплообменных каналов, находящихся в тепловой связи с рабочими

микроканалами, причем теплообменные каналы обеспечены путем размещения волнообразного элемента между планарными листами.

Микроканальный реактор может содержать множество пластин, расположенных в виде стопы, задающей множество слоев процесса Фишера-Тропша и множество теплообменных слоев, причем каждая пластина содержит периферический край, а периферический край каждой пластины приварен к периферическому краю следующей соседней пластины с целью обеспечения герметизации по периметру стопы.

Скорость деактивации катализатора может быть меньше потери примерно 0,2% конверсии CO в сутки.

Продукт может содержать углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом, H_2O и H_2 , причем парциальное давление H_2O в продукте находится в пределах от примерно 3 до примерно 10 бар, молярное соотношение H_2O/H_2 в продукте находится в пределах от примерно 1:1 до 5:1, а конверсия CO на основе всей смеси реагентов, подаваемой в реактор (т.е. совокупности свежего синтез-газа и переработанного остаточного газа), находится в пределах от примерно 70 до примерно 80%, или от примерно 70 до примерно 85%, или от примерно 80 до примерно 85%, или от примерно 82 до примерно 83%.

В одном из примеров реализации настоящее изобретение может обеспечивать следующую комбинацию преимуществ и неожиданных результатов:

А) Высокая общая конверсия CO (в одном из примеров реализации примерно 90% или выше) при проведении одноэтапного микроканального процесса;

В) Получение результата (А) с использованием (в одном из примеров реализации) переработанного остаточного газа и свежего синтез-газа в соотношении примерно 0,45 к примерно 0,50.

С) Вышеуказанное позволяет обеспечить выдержку высоких показателей конверсии СО, что может обеспечить возможность использования высоких значений парциального давления воды и высоких значений соотношения воды и водорода. Обычно в указанных условиях можно ожидать быстрой деактивации кобальтовых катализаторов.

Д) Работа при субстехиометрических соотношениях H_2/CO (т.е., при соотношениях H_2/CO ниже стехиометрического отношения потребления, которое может составлять примерно 2,12). В одном из примеров реализации соотношение H_2/CO в остаточном газе может составлять менее 1,0, что ниже значения, при котором способны работать стандартные кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша. Обычно в указанных условиях кобальтовые катализаторы могут быстро деактивироваться.

Е) Получение вышеуказанных результатов при: (1) относительно низких значениях рабочей температуры (в одном из примеров реализации примерно 200-210°C), и (2) высокой скорости реакции (в одном из примеров реализации производительность катализатора по существу составляет 2000 м³/м³/ч при примерно 1 гм C₅+ /гм катализатора в час или выше).

Ф) Достижение низкой селективности по метану (и другим легким газам), что соответственно позволяет достичь высокой селективности по флюидам C₅+ (например, примерно 90% или выше в одном из примеров реализации).

Одно из затруднений, известных из уровня техники, заключается в том, что для получения относительно высоких значений конверсии СО зачастую необходимо использование двухэтапных реакторов Фишера-Тропша. Это приводит к повышению расхода материалов и повышению затрат. Однако, при использовании настоящего изобретения можно достичь относительно больших значений конверсии СО при использовании

одноэтапного реактора с относительно низкими соотношениями переработки вследствие того, что по меньшей мере часть остаточного газа, полученного в ходе процесса Фишера-Тропша, повторно подают обратно в реактор, где указанный газ смешивают со свежим синтез-газом, и относительно высокие значения конверсии CO за один проход могут быть достигнуты без ускоренной деактивации катализатора. Соотношение переработанного остаточного газа и свежего синтез-газа в смеси реагентов может составлять примерно 0,8 или выше.

Краткое описание чертежей

На сопутствующих чертежах сходные элементы и детали обозначены сходными позициями. Ряд чертежей являются схематичными иллюстрациями, возможно без соблюдения масштаба.

На фиг. 1 показана технологическая схема заявляемого процесса в определенной форме, причем процесс включает преобразование смеси реагентов, содержащей свежий синтез-газ и переработанный остаточный газ, в один или большее количество углеводородов с более высоким молекулярным весом в микроканальном реакторе.

На фиг. 2 показана схематичная иллюстрация сосуда, используемого для размещения в нем нескольких реакторов.

На фиг. 3 и 4 показаны иллюстрации активной зоны микроканального реактора, используемого в заявляемом способе.

На фиг. 5 и 6 показаны схематичные иллюстрации повторяющихся звеньев, которые могут быть использованы в микроканальном реакторе. Каждое из повторяющихся звеньев, показанных на фиг. 5 и 6, содержит рабочий микроканал Фишера-Тропша, содержащий реакционную зону, содержащую катализатор, и один или множество расположенных поблизости теплообменных каналов. Теплообменный флюид, текущий по теплообменным каналам по фиг. 5, течет в направлении, поперечном относительно тока рабочих флюидов в рабочем микроканале.

Теплообменный флюид, текущий по теплообменному каналу по фиг. 6, может течь в направлении, параллельном или противоположном относительно тока рабочего флюида в рабочем микроканале. Для каждого из указанных примеров реализации могут быть обеспечены специально подобранные теплообменные профили путем управления числом теплообменных каналов, находящихся в тепловой связи с различными участками рабочих микроканалов. При использовании указанных специально подобранных теплообменных профилей, в некоторых частях рабочих микроканалов может быть обеспечено большее число охлаждающих каналов по сравнению с другими частями рабочих микроканалов. Например, большее число охлаждающих каналов может быть обеспечено на входах или поблизости от входов в реакционные зоны по сравнению с расположенными ниже по потоку частями реакционных зон. Теплообменный профиль может быть подобран путем управления скоростью тока теплообменного флюида в теплообменных каналах. Например, относительно высокая скорость тока теплообменного флюида в теплообменных каналах, находящихся в тепловой связи с входами в реакционные зоны, может быть использована в совокупности с относительно низкими скоростями тока теплообменного флюида в теплообменных каналах, находящихся в тепловой связи с расположенными ниже по потоку участками реакционных зон.

На фиг. 7-12 показаны схематичные иллюстрации катализаторов или подложек катализаторов, которые могут быть использованы в рабочих микроканалах. Катализатор по фиг. 7 выполнен в виде слоя в измельченной твердой фазе. Катализатор по фиг. 8 имеет конфигурацию потока мимо катализатора. Катализатор по фиг. 9 имеет конструкцию потока сквозь катализатор. На фиг. 10-12 показаны схематичные иллюстрации ребристых агрегатов, которые могут быть использованы для обеспечения опоры для катализатора.

На фиг. 13 показана технологическая схема, иллюстрирующая тестовую процедуру, проводимую в Примере 2.

На фиг. 14 показана иллюстрация вставок катализатора, которые могут быть использованы в микроканальном реакторе.

Подробное описание изобретения

Все пределы и ограничения соотношений, раскрытые в настоящем описании и формуле изобретения, могут быть скомбинированы любым образом. Следует понимать, что если не указано обратное, упоминания, представленные в единственном числе могут включать один элемент или более одного элемента, и что ссылка на элемент в единственном числе может также подразумевать использование нескольких элементов.

Выражение "и/или" призвана означать "любой из или оба" обозначенных указанным образом элемента, т.е. элементы, присутствующие совместно в некоторых случаях и присутствующие по отдельности в других случаях. При необходимости могут присутствовать элементы, отличные от элементов, разделенных термином "и/или", вне зависимости от того, относятся они к конкретно указанным элементам или нет, если не указано обратное. Соответственно, в качестве неограничивающего примера, ссылка на "А и/или В", использованная в купе с открытыми терминами, такими как "содержащий", в одном из примеров реализации может обозначать элемент А без элемента В (при необходимости также включая отличные от В элементы); в другом примере реализации указанная ссылка может обозначать элемент В без элемента А (при необходимости также включая отличные от А элементы); в еще одном примере реализации указанная ссылка может обозначать элемент А и элемент В (при необходимости включая другие элементы); и т.д.

Следует понимать, что термин "или" имеет значение, идентичное заданному выше значению выражения "и/или". Например, при разделении элементов в списке, термины "или" или "и/или" необходимо считать инклюзивными, т.е. они включают по меньшей мере один, а также включают более одного из списка элементов, а также, при необходимости,

дополнительные элементы, не приведенные в списке. Лишь термины, подразумевающие обратное, такие как "лишь один из" или "только один из", могут подразумевать включение только одного элемента из множества элементов или списка элементов. В целом, термин "или" в настоящем описании следует рассматривать как указывающий на исключительные альтернативные варианты (т.е. "один или другой, но не оба"), если указанному термину предшествуют исключающие термины, такие как "любой из", "один из", "лишь один из" или "только один из".

Выражение "по меньшей мере один" при ее использовании в качестве ссылки на список из одного или множества элементов, призвана обозначать по меньшей мере один элемент, выбранный из любого одного или большего количества элементов в списке элементов, но не обязательно включает по меньшей мере один из каждого элемента, конкретно приведенного в списке элементов, и не исключает любые комбинации элементов в списке элементов. Указанное значение также допускает, что при необходимости могут присутствовать элементы, отличные от элементов, конкретно приведенных в списке элементов, на который ссылается выражение "по меньшей мере один", вне зависимости от того, относятся они к конкретно указанным элементам или нет. Соответственно, в качестве неограничивающего примера, "по меньшей мере один из А и В" (или эквивалентное выражение "по меньшей мере один из А или В", или эквивалентное выражение "по меньшей мере один из А и/или В") может в одном из примеров реализации обозначать по меньшей мере один (при необходимости включая более одного) элемент А при отсутствии элемента В (и при необходимости включая элементы, отличные от В); в другом примере реализации указанное выражение может обозначать по меньшей мере один (при необходимости включая более одного) элемент В при отсутствии элемента А (и при необходимости включая элементы, отличные от А); в еще одном примере реализации указанное выражение может обозначать по меньшей мере один (при необходимости включая более одного) элемент А и по меньшей мере один (при необходимости включая более одного) элемент В (и при необходимости включая другие элементы) и

т.д.

Переходные термины или выражения, такие как "содержащий", "включающий", "несущий", "имеющий", "включающий в себя", "удерживающий" и т.п., следует считать открытыми, т.е. включающими без ограничения.

Термин "микроканал" относится к каналу, имеющему по меньшей мере один внутренний размер (высоту или ширину) до примерно 10 миллиметров (мм), а в одном из примеров реализации до примерно 5 мм, а в одном из примеров реализации до примерно 2 мм, а в одном из примеров реализации до примерно 1 мм. Микроканал может содержать по меньшей мере один вход и по меньшей мере один выход, причем по меньшей мере один вход отличен от по меньшей мере одного выхода. Микроканал не может представлять собой лишь отверстие. Микроканал не может представлять собой лишь канал, проходящий сквозь цеолит или мезопористый материал.

Длина микроканала может превышать высоту или ширину по меньшей мере примерно в два раза, а в одном из примеров реализации может превышать высоту или ширину по меньшей мере примерно в пять раз, а в одном из примеров реализации может превышать высоту или ширину по меньшей мере примерно в десять раз. Внутренняя высота или ширина микроканала может находиться в пределах от примерно 0,05 до примерно 10 мм, или от примерно 0,05 до примерно 5 мм, или от примерно 0,05 до примерно 2 мм, или от примерно 0,05 до примерно 1,5 мм, или от примерно 0,05 до примерно 1 мм, или от примерно 0,05 до примерно 0,75 мм, или от примерно 0,05 до примерно 0,5 мм, или от примерно 1 до примерно 10 мм, или от примерно 2 до примерно 8 мм, или от примерно 3 до примерно 7 мм.

Другой внутренний размер (высота или ширина) может быть любым, например, до примерно 3 м, или от примерно 0,01 до примерно 3 м, а в одном из примеров реализации составляет от примерно 0,1 до примерно 3 м, или от примерно 1 до примерно 10 мм, или от примерно 2 до примерно 8 мм, или от примерно 3 до примерно 7 мм. Длина микроканала может быть любой, например, до примерно 10 м, в одном примере реализации от

примерно 0,1 до примерно 10 м, в одном примере реализации от примерно 0,2 до примерно 10 м, в одном примере реализации от примерно 0,2 до примерно 6 м, и в одном примере реализации от примерно 0,2 до примерно 3 м. Микроканал может иметь поперечное сечение любой формы, например, квадратной, прямоугольной, круглой, полукруглой, трапециевидной и т.д. Форма и/или размер поперечного сечения микроканала могут варьироваться по его длине. Например, длина или ширина может уменьшаться от относительно большого размера до относительно небольшого размера, или наоборот, по длине микроканала.

Термин "микроканальный реактор" относится к установке, содержащей один или множество рабочих микроканалов, в которых осуществляют процесс реакции. Процесс может представлять собой процесс реакции Фишера-Тропша. Микроканальный реактор может содержать один или множество пазов для размещения одной или большего количества вставок катализатора (например, одного или большего количества ребер или агрегатов ребер, одной или большего количества рифленых вставок, и т.д.), причем рабочие микроканалы содержат пазы, размещены во вставках катализатора, и/или содержат отверстия, образованные стенками пазов и вставок. В случае использования двух или более рабочих микроканалов, рабочие микроканалы могут работать параллельно. Микроканальный реактор может содержать агрегат коллектора или патрубка для обеспечения тока флюида в один или множество рабочих микроканалов, и агрегат нижней насадки или патрубка для обеспечения тока флюида из одного или большего количества рабочих микроканалов. Микроканальный реактор может содержать один или множество теплообменных каналов, расположенных поблизости и/или в тепловой связи с одним или несколькими рабочими микроканалами. Теплообменные каналы могут обеспечивать охлаждение флюидов в рабочих микроканалах. Теплообменные каналы могут представлять собой микроканалы. Микроканальный реактор может содержать агрегат коллектора или патрубка для обеспечения тока теплообменного флюида в теплообменные каналы, и агрегат нижней насадки или патрубка для

обеспечения тока теплообменного флюида из теплообменных каналов.

Термин "рабочий микроканал" относится к микроканалу, в котором осуществляют процесс. Процесс может представлять собой процесс реакции Фишера-Тропша (ФТ).

Термин "объем", применяемый в отношении объема внутри рабочего микроканала, может включать весь объем в рабочем микроканале, через который или мимо которого может течь рабочий флюид. Указанный объем может включать объем внутри деталей поверхности, которые могут быть выполнены в рабочем микроканале и выполнены с возможностью обеспечения тока флюида через катализатор или мимо катализатора.

Термин "расположенный поблизости", применяемый в отношении положения одного канала относительно положения другого канала, может подразумевать непосредственную близость, когда стенка или стенки отделяют указанные два канала друг от друга. В одном из примеров реализации указанные два канала могут иметь общую стенку. Толщина общей стенки может варьироваться. Однако, "расположенные поблизости" каналы не могут быть разделены промежуточным каналом, который может влиять на теплопередачу между каналами. Один канал может быть расположен поблизости от другого канала на протяжении лишь части другого канала. Например, рабочий микроканал может быть длиннее одного или большего количества расположенных поблизости теплообменных каналов, и может выходить за их пределы.

Термин "тепловая связь" относится к двум телам, например, двум каналам, которые могут находиться в физическом контакте друг с другом или могут быть расположены в непосредственной близости друг от друга, но в любом случае осуществляют взаимный теплообмен. Одно тело, находящееся в тепловой связи с другим телом, может нагревать или охлаждать другое тело.

Термин "флюид" обозначает газ, жидкость, смесь газа и жидкости, или газ или жидкость, содержащие диспергированные твердые частицы, капли жидкости или пузырьки газа. Капли и/или пузырьки могут иметь неправильную или правильную форму и могут иметь сходные или различные размеры.

Термины "газ" и "пар" могут иметь одинаковое значение и в некоторых случаях взаимозаменяемы.

Термин "время нахождения" или "среднее время нахождения" относится к внутреннему объему пространства внутри канала, занятому флюидом, текущим в пространстве, деленному на среднюю объемную скорость потока флюида, текущего в пространстве при применяемой температуре и давлении.

Термины "выше по потоку" и "ниже по потоку" относятся к положениям внутри канала (например, рабочего микроканала) или в рабочей технологической схеме относительно направления потока флюида в канале или рабочей технологической схеме. Например, положение внутри канала или рабочей технологической схемы, еще не достигнутое частью потока флюида, текущего по направлению к указанному положению, расположено ниже по потоку относительно указанной части потока флюида. Положение внутри канала или рабочей технологической схемы, уже пройденное частью потока флюида, текущего по направлению от указанного положения, расположено выше по потоку относительно указанной части потока флюида. Термины "выше по потоку" и "ниже по потоку" могут не относиться к вертикальному положению вследствие того, что заявленные каналы могут быть ориентированы горизонтально, вертикально или под уклоном.

Термин "пластина" относится к планарному или по существу планарному листу или пластине. Пластина может быть обозначена термином "планка". Толщина пластины может являться ее наименьшим

размером, и может составлять до примерно 4 мм, или может находиться в пределах от примерно 0,05 до примерно 2 мм, или в пределах от примерно 0,05 до примерно 1 мм, или в пределах от примерно 0,05 до примерно 0,5 мм. Пластина может иметь любую длину и ширину.

Термин "деталь поверхности" относится к углублению в стенке канала и/или к выступу в стенке канала, нарушающему ток внутри канала. Детали поверхности могут иметь форму кругов, сфер, усеченных пирамид, овалов, квадратов, прямоугольников, расположенных под углом прямоугольников, шашечек, шевронов, лопаток, крыльев, волнистых форм и т.д., а также комбинаций из двух или более указанных форм. Детали поверхности могут содержать субдетали, и в этом случае основные стенки деталей поверхности также содержат более мелкие детали поверхности, которые могут быть выполнены в виде прорезей, волн, выемок, отверстий, зазубрин, шашечек, гребней и т.п. Детали поверхности могут иметь глубину, ширину и (при использовании некруглых деталей поверхности) длину. Детали поверхности могут быть выполнены на или в одной или нескольких внутренних стенках рабочих микроканалов, теплообменных каналов и/или каналов сгорания, используемых в соответствии с заявленным процессом. Детали поверхности могут быть обозначены терминами "пассивные детали поверхности" или "пассивные смесительные детали". Детали поверхности могут быть использованы для нарушения тока (например, для нарушения линий ламинарных потоков) и формирования адвективных потоков под углом относительно направления основного потока.

Термин "теплообменный канал" относится к каналу, содержащему теплообменный флюид, выделяющий тепло и/или поглощающий тепло. Теплообменный канал может поглощать тепло из расположенного поблизости канала (например, рабочего микроканала) и/или одного или большего количества каналов, находящихся в тепловой связи с теплообменным каналом, или обеспечивать их теплом. Теплообменный канал может поглощать тепло из каналов, расположенных в непосредственной близости друг от друга, но не расположенных в

непосредственной близости от теплообменного канала, или обеспечивать их теплом. В одном из примеров реализации один, два, три или более каналов могут быть расположены поблизости друг от друга и могут быть расположены между двумя теплообменными каналами.

Термин "стенка теплопередачи" относится к общей стенке между рабочим микроканалом и расположенным поблизости теплообменным каналом, причем тепло переходит из одного канала в другой канал сквозь общую стенку.

Термин "теплообменный флюид" относится к флюиду, который может выделять тепло и/или поглощать тепло.

Термин "волнообразный элемент" относится к непрерывной детали материала (например, теплопроводного материала), преобразуемой из планарного объекта в трехмерный объект. Волнообразный элемент может быть использован для изготовления одного или большего количества микроканалов. Волнообразный элемент может содержать расположенную под прямым углом рифленую вставку, которая может быть размещена между противоположащими планарными листами или планками. Расположенная под прямым углом рифленая вставка может иметь закругленные края. Таким образом, один или множество микроканалов могут быть заданы с трех сторон волнообразным элементом, а с четвертой стороны - одним из планарных листов или планок. Волнообразный элемент может быть выполнен из любого из материалов, раскрытых в настоящей заявке и пригодных для изготовления микроканального реактора. Указанные материалы могут включать медь, алюминий, нержавеющую сталь и т.п. Теплопроводность волновой формы может составлять примерно 1 Вт(м-К) или выше.

Термин "направление объемного потока" может относиться к вектору, по которому флюид может перемещаться по открытому пути в канале.

Термин "участок объемного потока" может относиться к открытым участкам внутри микроканала. Участок непрерывного объемного потока может обеспечивать быстрый ток флюида по микроканалу без значительного падения давления. В одном из примеров реализации ток на участке объемного потока может быть ламинарным. Участок объемного потока может составлять по меньшей мере примерно 5% внутреннего объема и/или площади поперечного сечения микроканала, или от примерно 5% до примерно 100%, или от примерно 5% до примерно 99%, или от примерно 5% до примерно 95%, или от примерно 5% до примерно 90%, или от примерно 30% до примерно 80% внутреннего объема и/или площади поперечного сечения микроканала.

Термины "открытый канал" или "канал с проходящим мимо потоком" или "открытый путь" относятся к каналу (например, микроканалу) с зазором размером по меньшей мере примерно 0,01 мм, проходящим по всей длине канала таким образом, что флюид может течь по каналу без столкновения с препятствием потоку. Размер зазора может быть увеличен до примерно 10 мм.

Термин "площадь поперечного сечения" канала (например, рабочего микроканала) относится к площади, измеренной в направлении, перпендикулярном направлению объемного потока флюида в канале, и может включать все значения площади внутри канала, включая любые детали поверхности, которые могут присутствовать в канале, но не включает стенки канала. При использовании каналов, изогнутых по длине, площадь поперечного сечения может быть измерена в направлении, перпендикулярном направлению объемного потока в выбранной точке на линии, параллельной длине и расположенной в центре (по площади) канала. Высота и ширина могут быть измерены от одной стенки канала до противоположной стенки канала. Указанные размеры не могут быть изменены при нанесении покрытия на поверхность стенки. Указанные размеры могут быть выражены в виде средних значений с учетом вариаций, вызванных наличием деталей поверхности, неровностью поверхности и т.п.

Термин "площадь открытого поперечного сечения" канала (например, рабочего микроканала) относится к площади, открытой для объемного потока флюида в канале, и измеренной в направлении, перпендикулярном направлению объемного тока флюида в канале. Площадь открытого поперечного сечения не может включать возможно присутствующие внутренние препятствия, такие как детали поверхности и т.п.

Термин "поверхностная скорость" для скорости флюида, текущего по каналу, относится к скорости, являющейся результатом деления объемной скорости потока флюида при температуре входа и давлении канала на площадь поперечного сечения канала.

Термин "скорость свободного потока" относится к скорости потока, текущего по каналу на достаточном расстоянии от боковой стенки канала, в результате чего скорость имеет максимальное значение. Скорость потока, текущего по каналу, равна нулю на боковой стенке в случае отсутствия условия пограничного скольжения, и повышается по мере увеличения расстояния от боковой стенки до достижения постоянного значения. Указанное постоянное значение представляет собой "скорость свободного потока".

Термин "рабочий флюид" в настоящем описании относится к реагентам, продукту и любому разбавителю или другому флюиду, который может течь по рабочему микроканалу.

Термин "реакционная зона" относится к пространству внутри микроканала, в котором происходит химическая реакция, или в котором происходит химическое преобразование по меньшей мере одного вида. Реакционная зона может содержать один или большее количество катализаторов.

Термин "время контакта" относится к значению, получаемому в результате деления значения объема реакционной зоны внутри микроканала на объемную скорость подачи потока реагентов при температуре 0°C и давлении в 1 атмосферу.

Термин "свежий синтез-газ" относится к синтез-газу, текущему внутрь микроканального реактора и используемому в качестве реагента при проведении реакции Фишера-Тропша.

Термин "остаточный газ" относится к газообразному продукту, получаемому в ходе реакции Фишера-Тропша. Остаточный газ может содержать CO и H₂.

Термин "смесь реагентов" относится к смеси свежего синтез-газа и остаточного газа или компонентов остаточного газа (например, CO и H₂), повторно используемых после их получения в результате реакции Фишера-Тропша.

Термин "конверсия CO" относится к молярным изменениям CO при преобразовании из свежего синтез-газа в смеси реагентов в продукт реакции, деленным на количество молей CO в свежем синтез-газе.

Термин "однопроходная конверсия CO" относится к конверсии CO из всей смеси реагентов (т.е. свежего синтез-газа и переработанного остаточного газа или переработанных компонентов остаточного газа) после одного прохода через микроканальный реактор.

Термин "селективность по метану" относится к количеству молей метана в продукте минус количество молей метана в смеси реагентов, деленному на количество молей CO, поглощенных в результате реакции.

Термин "выход" относится к количеству молей продукта, выходящего из микроканального реактора, деленному на количество молей реагента, входящего в микроканальный реактор.

Термин "цикл" относится к одному проходу реагентов по микроканальному реактору.

Термин "ранжированный катализатор" относится к катализатору с одним или несколькими градиентами каталитической активности. Ранжированный катализатор может иметь варьирующуюся концентрацию или площадь поверхности каталитически активного металла. Ранжированный катализатор может иметь варьирующуюся интенсивность кругооборота каталитически активных участков. Ранжированный катализатор может иметь физические свойства и/или форму, варьирующуюся в виде функции расстояния. Например, ранжированный катализатор может иметь относительно низкую концентрацию активного металла на входе в рабочий микроканал, которая повышается до большей концентрации поблизости от выхода из рабочего микроканала, или наоборот; или может иметь более низкую концентрацию каталитически активного металла на участке поблизости от центра (т.е. средней точки) рабочего микроканала, и большую концентрацию на участке поблизости от стенки рабочего микроканала, или наоборот, и т.д. Теплопроводность ранжированного катализатора может варьироваться в зависимости от его местоположения внутри рабочего микроканала. Площадь поверхности ранжированного катализатора может быть изменена путем изменения размеров участков каталитически активного металла при неизменной площади поверхности подложки, или путем изменения площади поверхности подложки, например, посредством изменения вида подложки или размера частиц. Ранжированный катализатор может содержать пористую подложку, в которой соотношение площади поверхности и объема выше или ниже в различных частях рабочего микроканала, после чего покрытие из указанного катализатора наносят повсеместно. Может быть использована комбинация двух или более вышеописанных примеров

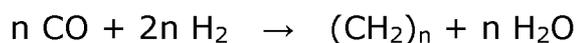
реализации. Ранжированный катализатор может содержать один каталитический компонент или большее количество каталитических компонентов (например, может быть использован биметаллический или триметаллический катализатор). Свойства и/или состав ранжированного катализатора могут постепенно изменяться в виде функции расстояния от одной точки до другой точки внутри рабочего микроканала. Ранжированный катализатор может содержать обрамленные частицы, причем в каждой частице каталитически активный металл распределен по принципу "скорлупы". Ранжированный катализатор может быть ранжирован в осевом направлении по длине рабочего микроканала, или в боковом направлении. Ранжированный катализатор может иметь различный состав, различные наполнители и/или число активных каталитических участков, которое может варьироваться в зависимости от положения внутри рабочего микроканала. Число каталитически активных участков может быть изменено путем изменения пористости структуры катализатора. Указанный процесс может быть выполнен посредством процесса нанесения пористого оксида с отложением различных объемов каталитического материала. Примером указанного процесса может являться использование различных значений толщины пористого катализатора по длине рабочего микроканала, причем на участках, требующих большей каталитической деятельности, может быть нанесена более толстая пористая структура. Также может быть применено изменение пористости для неизменной или варьируемой толщины катализатора. Первый размер пор может быть использован на участках поблизости от открытого участка или зазора для потока, а по меньшей мере один второй размер пор может быть использован на участках поблизости от стенки рабочего микроканала.

Термин "рост цепи" относится к росту молекулы, являющемуся результатом реакции, в ходе которой молекула растет вследствие добавления к ней новых молекулярных структур (например, добавления метиленовых групп к углеводородной цепи в результате реакции синтеза Фишера-Тропша).

Термин "алифатический углеводород" относится к алифатическим соединениям, таким как алканы, алкены, алкины и т.п.

Термин "алифатический углеводород с более высоким молекулярным весом" относится к алифатическому углеводороду, содержащему 2 или более атомов углерода, или 3 или более атомов углерода, или 4 или более атомов углерода, или 5 или более атомов углерода, или 6 или более атомов углерода. Алифатические углеводороды с более высоким молекулярным весом могут содержать до примерно 200 атомов углерода или выше, или до примерно 150 атомов углерода или выше, или до примерно 100 атомов углерода или выше, или до примерно 90 атомов углерода или выше, или до примерно 80 атомов углерода или выше, или до примерно 70 атомов углерода или выше, или до примерно 60 атомов углерода или выше, или до примерно 50 атомов углерода или выше, или до примерно 40 атомов углерода или выше, или до примерно 30 атомов углерода или выше. Примеры могут включать этан, пропан, бутан, пентан, гексан, октан, декан, додекан, и т.п.

Термин "Фишера-Тропша" или "ФТ" относится к химической реакции, выраженной уравнением:



Указанная реакция является экзотермической реакцией. n может представлять собой любое число, например, от 1 до примерно 1000, или от примерно 2 до примерно 200, или от примерно 5 до примерно 150.

Термин "продукт Фишера-Тропша" или "продукт ФТ" относится к углеводородному продукту, полученному в результате процесса Фишера-Тропша. Жидкий продукт ФТ может иметь температуру кипения, равную или превышающую примерно 30°C при атмосферном давлении.

Термин "остаточный газ ФТ" или "остаточный газ" относится к газообразному продукту, полученному в результате процесса Фишера-Тропша. Остаточный газ может иметь температуру кипения ниже примерно 30°C при атмосферном давлении. Остаточный газ может содержать H_2 и CO .

Термин "загрузка Co " может относиться к весу Co в катализаторе, деленному на общий вес катализатора, т.е. общий вес Co и вес любого сокатализатора или промотора, а также любой подложки. В случае, если катализатор размещен на сооруженной конструкции подложки, такой как пена, волокно, комок или ребро, вес указанной сооруженной конструкции подложки может быть не включен в вычисление. Сходным образом, если катализатор прикреплен к стенке канала, вес стенки канала не должен быть включен в вычисление.

Термин "мм" может обозначать миллиметр. Термин "нм" может обозначать нанометр. Термин "мс" может обозначать миллисекунду. Термин "мкс" может обозначать микросекунду. Термин "мкм" может обозначать микрон или микрометр. Термины "микрон" и "микрометр" имеют одинаковое значение и могут быть взаимозаменяемыми.

Если не указано обратное, все показатели давления выражены в виде абсолютного давления.

Процесс

Термин "свежий синтез-газ" относится к газообразной смеси, содержащей CO и H_2 , и не являющейся частью переработанного остаточного газа, используемого в ходе заявляемого процесса. Синтез-газ может быть обозначен термином "сингаз". В ходе заявляемого процесса свежий синтез-газ смешивают с переработанным остаточным газом, который также содержит H_2 и CO , с образованием смеси реагентов, используемой в заявляемом процессе. Смесь реагентов может содержать H_2

и CO с молярным соотношением H_2 и CO, которое может находиться в пределах от примерно 1,4:1 до примерно 2,1:1, или от примерно 1,5:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,6:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,7:1 до примерно 1,9 :1. Свежий синтез-газ может содержать H_2 и CO с молярным соотношением H_2 и CO, находящимся в пределах от примерно 1,9:1 до примерно 2,1:1, или от примерно 1,95:1 до примерно 2,05:1, или от примерно 1,98:1 до примерно 2,02:1. Остаточный газ, получаемый в ходе заявляемого процесса и смешиваемый со свежим синтез-газом с образованием смеси реагентов, может быть обозначен термином "переработанный остаточный газ". Переработанный остаточный газ может содержать H_2 и CO с молярным соотношением H_2 и CO, находящимся в пределах от примерно 0,5:1 до примерно 2:1, или от примерно 0,6:1 до примерно 1,8:1, или от примерно 0,7:1 до примерно 1,2:1. Объемное соотношение свежего синтез-газа и остаточного газа может находиться в пределах от примерно 1:1 до примерно 10:1, или от примерно 1:1 до примерно 8:1, или от примерно 1:1 до примерно 6:1, или от примерно 1:1 до примерно 4:1, или от примерно 3:2 до примерно 7:3, или может составлять примерно 2:1.

Заявляемый процесс со ссылкой на показанные на чертежах примеры реализации изначально описан со ссылкой на фиг. 1. Согласно фиг. 1, в процессе 100 используют микроканальный реактор 110. Микроканальный реактор 110 может быть обозначен термином "микроканальный реактор Фишера-Тропша". В ходе работы свежий синтез-газ 120 смешивают с переработанным остаточным газом 130 с получением смеси 140 реагентов. Свежий синтез-газ может быть смешан с переработанным остаточным газом выше по потоку относительно микроканального реактора 110, согласно фиг. 1, или внутри микроканального реактора 110.

В микроканальном реакторе 100 смесь реагентов протекает через один или большее количество рабочих микроканалов в контакте с катализатором для получения продукта реакции. Катализатор может быть обозначен термином "катализатор Фишера-Тропша", а продукт,

формируемый посредством контакта с катализатором Фишера-Тропша, может содержать один или большее количество алифатических углеводородов с более высоким молекулярным весом, а также остаточный газ. Реакция является экзотермической. Управление реакцией может быть осуществлено посредством теплообменного флюида, протекающего через микроканальный реактор 110 согласно стрелкам 170 и 180 на чертеже. В одном из примеров реализации теплообменный флюид может содержать пар. Полученный продукт вытекает из микроканального реактора 100 согласно стрелке 150 на чертеже. Остаточный газ отделяют от продукта согласно стрелке 130 на чертеже, и используют повторно с целью его смешивания со свежим синтез-газом. При необходимости изменения соотношения свежего синтез-газа и остаточного газа в смеси реагентов, часть остаточного газа может быть выведена из процесса согласно стрелке 135 на чертеже. После отделения остаточного газа от продукта, оставшая часть продукта, содержащая один или большее количество углеводородных продуктов с более высоким молекулярным весом и показанная стрелкой 160 на чертеже, готова к дальнейшей обработке.

Одна или большее количество активных зон 110 микроканала могут быть размещены в сосуде 200. Сосуд 200 имеет конструкцию, показанную на фиг. 2. Согласно фиг. 2, сосуд 200 содержит три активных зоны 110 микроканала Фишера-Тропша. Несмотря на то, что на чертежах показаны три активных зоны микроканала, следует понимать, что в сосуде 200 может быть размещено любое требуемое число активных зон микроканала. Например, сосуд 200 может содержать от 1 до примерно 100 активных зон 110 микроканала, или от 1 до примерно 10, от 1 до примерно 3 активных зон 110 микроканала. Сосуд 200 может представлять собой выдерживающий давление сосуд. Сосуд 220 содержит входы и выходы 112, обеспечивающие ток реагентов в микроканальные реакторы 110, ток продукта из микроканальных реакторов 110, и ток теплообменного флюида в микроканальные реакторы и из микроканальных реакторов.

При использовании сосуда 200 с микроканальными реакторами 110 Фишера-Тропша, один из входов 112 соединен с патрубком, выполненным для обеспечения тока смеси реагентов в рабочие микроканалы Фишера-Тропша внутри микроканальных реакторов 110. Один из входов 112 соединен с патрубком, выполненным для обеспечения тока теплообменного флюида (например, пара) в теплообменные каналы внутри микроканальных реакторов 110. Один из выходов 112 соединен с патрубком, выполненным для обеспечения тока продукта из рабочих микроканалов Фишера-Тропша внутри микроканальных реакторов 110. Один из выходов 112 соединен с патрубком, выполненным для обеспечения тока теплообменного флюида из теплообменных каналов внутри микроканальных реакторов 110.

Сосуд 200 может быть изготовлен с использованием любого подходящего материала, удовлетворяющего условию работы под воздействием давления и температуры, требуемых для обеспечения работы микроканальных реакторов 110 Фишера-Тропша. Например, корпус 202 сосуда 200 может быть выполнен из литой стали. Фланцы 204, соединения и трубы могут быть изготовлены из нержавеющей стали марки 316. Сосуд 200 может иметь любой требуемый диаметр, например, от примерно 10 до примерно 1000 см, или от примерно 50 до примерно 300 см. Сосуд 200 может иметь любое значение осевой длины, например, от примерно 0,5 до примерно 50 м, или от примерно 1 до примерно 20 м.

Микроканальные реакторы 110 могут содержать множество рабочих микроканалов Фишера-Тропша и теплообменных каналов, расположенных один над другим в виде вертикальной стопы, или расположенных в виде горизонтального ряда. Микроканальные реакторы 110 могут быть выполнены в виде кубических блоков. Указанная конфигурация показана на фиг. 3 и 4. Указанные кубические блоки могут быть обозначены термином "активные зоны 111 микроканалов". Каждый из кубических блоков может иметь длину в пределах от примерно 10 до примерно 1000 см, или в пределах от примерно 20 до примерно 200 см. Ширина может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 1000 см, или в

пределах от примерно 20 до примерно 200 см. Высота может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 1000 см, или в пределах от примерно 20 до примерно 200 см.

Микроканальные реакторы 110, а также сосуды 200 могут иметь размеры, достаточно небольшие и компактные для обеспечения свободной транспортировки. Соответственно, указанные реакторы и сосуды, вкуче с другим оборудованием, используемым в заявляемом процессе, могут быть свободно транспортированы в удаленные географические точки, такие как военные базы и т.п. Указанные реакторы и сосуды могут быть использованы на водных судах, нефтедобывающих платформах и т.п.

Микроканальные реакторы 110 могут содержать множество повторяющихся звеньев, каждое из которых содержит один или множество рабочих микроканалов Фишера-Тропша и один или множество теплообменных каналов. Подходящие для использования повторяющиеся звенья включают повторяющиеся звенья 210 и 210А по фиг. 5 и 6, соответственно. Микроканальный реактор 110 может содержать от 1 до примерно 1000 повторяющихся звеньев 230 или 230А, или от примерно 10 до примерно 500 указанных повторяющихся звеньев. Катализатор, используемый в повторяющихся звеньях 210 и 210А, может иметь любую форму, включая слои в измельченной твердой фазе и различные структурированные формы, описанные в нижеприведенном описании.

Повторяющееся звено 210 показано на фиг. 5. Согласно фиг. 5, рабочий микроканал 212 расположен поблизости от теплообменного слоя 214, содержащего теплообменные каналы 216. Теплообменные каналы 216 могут представлять собой микроканалы. Общая стенка 218 отделяет рабочий микроканал 212 от теплообменного слоя 214. Катализатор размещают в реакционной зоне 220 рабочего микроканала 212. Смесь реагентов (т.е., свежий синтез-газ и переработанный остаточный газ) течет в реакционную зону 220 в рабочем микроканале 212 в направлении, указанном стрелкой 222, контактирует с катализатором в реакционной

зоне, и реагирует с образованием продукта. Продукт (т.е., один или большее количество алифатических углеводородов с более высоким молекулярным весом и остаточный газ) вытекает из рабочего микроканала 210 согласно стрелке 224. Теплообменный флюид течет по теплообменным каналам 216 в направлении, поперечном относительно тока смеси реагентов и продукта в рабочем микроканале 212. Реакция Фишера-Тропша, осуществляемая в рабочем микроканале 212, является экзотермической, а теплообменный флюид обеспечивает охлаждение реакции.

В другом варианте рабочие микроканалы и теплообменные каналы могут быть расположены в ряд, причем указанный вариант показан в повторяющемся звене 210А. Повторяющееся звено 210А, по фиг. 6 идентично повторяющемуся звену 210 по фиг. 5 за исключением того, что теплообменные каналы 216 повернуты на 90°, а теплообменный флюид, текущий по теплообменным каналам 216, течет в направлении, которое может быть противоположным направлению тока реагентов и продукта в рабочем микроканале 212, или параллельным направлению тока реагентов и продукта в рабочем микроканале 212.

Рабочие микроканалы 212 могут иметь поперечное сечение любой формы, например, квадратной, прямоугольной, круглой, полукруглой и т.д. Внутренняя высота каждого рабочего микроканала 212 может считаться меньшим из внутренних размеров, нормальных к направлению тока реагентов и продукта по рабочему микроканалу. Каждый из рабочих микроканалов 212 может иметь внутреннюю высоту до примерно 10 мм, или до примерно 6 мм, или до примерно 4 мм, или до примерно 2 мм. Высота может находиться в пределах от примерно 0,05 до примерно 10 мм, или от примерно 0,05 до примерно 6 мм, или от примерно 0,05 до примерно 4 мм, или от примерно 0,05 до примерно 2 мм. Ширина каждого рабочего микроканала может считаться другим внутренним размером, нормальным к направлению тока реагентов и продукта по рабочему микроканалу. Ширина каждого рабочего микроканала 212 может иметь любое значение,

например, до примерно 3 м, или от примерно 0,01 до примерно 3 м, или от примерно 0,1 до примерно 3 м. Длина каждого рабочего микроканала 210 может иметь любое значение, например, до примерно 10 м, или от примерно 0,1 до примерно 10 м, или от примерно 0,2 до примерно 6 м, или от примерно 0,2 до примерно 3 м, или от примерно 0,5 до примерно 2 м.

Теплообменные каналы 216 могут представлять собой микроканалы, или могут иметь большие размеры и не являться микроканалами. Каждый из теплообменных каналов 216 может иметь поперечное сечение любой формы, например, квадратной, прямоугольной, круглой, полукруглой и т.д. Внутренняя высота каждого теплообменного канала 216 может считаться меньшим из внутренних размеров, нормальных к направлению тока теплообменного флюида по теплообменным каналам. Каждый из теплообменных каналов 216 может иметь внутреннюю высоту до примерно 10 мм, или до примерно 5 мм, или до примерно 2 мм, или может находиться в пределах от примерно 0,05 до примерно 10 мм, или от примерно 0,05 до примерно 5 мм, или от примерно 0,05 до примерно 2 мм, или от примерно 0,05 до примерно 1,5 мм. Ширина каждого из указанных каналов, которая является другим внутренним размером, нормальным к направлению тока теплообменного флюида по теплообменному каналу, может быть любой, например, до 3 м, или от примерно 0,1 до примерно 3 м. Длина каждого из теплообменных каналов 216 может иметь любое значение, например, до примерно 10 м, или от примерно 0,1 до примерно 10 м, или от примерно 0,2 до примерно 6 м, или от примерно 0,5 до примерно 3 м, или от примерно 0,5 до примерно 2 м.

Число повторяющихся звеньев 210 или 210А в микроканальном реакторе 110 может быть любым, например, одно, два, три, четыре, шесть, восемь, десять, сотни, тысячи, десятки тысяч, сотни тысяч, миллионы и т.д.

В конструкции микроканального реактора Фишера-Тропша преимущество может быть достигнуто при обеспечении специально подобранного теплообменного профиля по длине рабочих микроканалов с

целью оптимизации реакции. Вышеуказанное может быть достигнуто путем подгонки местного выделения тепла в результате реакции Фишера-Тропша, осуществляемой в рабочих микроканалах, к удалению тепла или охлаждению, обеспечиваемому теплообменным флюидом в теплообменных каналах в микроканальном реакторе. Объем осуществления реакции Фишера-Тропша и последующего выделения тепла, возникающего в результате реакции, может быть больше в передних или расположенных выше по потоку участках реакционных зон в рабочих микроканалах, по сравнению с задними или расположенными ниже по потоку участками реакционных зон. Следовательно, подогнанные требования к охлаждению могут быть выше на участке выше по потоку реакционных зон, по сравнению с расположенными ниже по потоку участками реакционных зон. Специально подобранный теплообмен может быть достигнут путем обеспечения большего числа теплообменных или охладительных каналов, и следовательно, тока большего объема теплообменного или охлаждающего флюида, в тепловой связи с расположенными выше по потоку участками реакционных зон в рабочих микроканалах, по сравнению с расположенными ниже по потоку участками реакционных зон. В другом варианте или дополнительно, специально подобранный теплообменный профиль может быть обеспечен путем варьирования скорости тока теплообменного флюида в теплообменных каналах. На участках, требующих дополнительного теплообмена или охлаждения, скорость тока теплообменного флюида может быть повышенной по сравнению с участками, требующими меньшего теплообмена или охлаждения. Например, более высокая скорость тока теплообменного флюида может иметь преимущество при использовании в теплообменных каналах, находящихся в тепловой связи с расположенными выше по потоку участками реакционных зон в рабочих микроканалах, по сравнению с теплообменными каналами, находящимися в тепловой связи с расположенными ниже по потоку участками реакционных зон. Соответственно, согласно, например, фиг. 5, может быть использована более высокая скорость тока в теплообменных каналах 216 поблизости от входа в рабочий микроканал 212 или реакционную зону 220, по сравнению

с теплообменными каналами 216 поблизости от выхода из рабочего микроканала 216 или реакционной зоны 220, где скорость тока может быть меньше. Теплопередача из рабочих микроканалов в теплообменные каналы может быть выполнена с обеспечением оптимальных рабочих показателей путем выбора оптимальных размеров теплообменных каналов и/или скорости тока теплообменного флюида по отдельным теплообменным каналам или группам теплообменных каналов. Дополнительные структурные альтернативы для обеспечения специально подобранных показателей теплообмена могут относиться к выбору и выполнению катализатора Фишера-Тропша (например, размерам частиц, составу катализатора, плотности нанесения, использованию ранжированного катализатора, или другим химическим или физическим характеристикам) на конкретных участках внутри рабочих микроканалов. Указанные структурные альтернативы могут влиять на высвобождение тепла из рабочих микроканалов и на теплопередачу в теплообменный флюид. Разность температур между рабочими микроканалами и теплообменными каналами, которая может обеспечивать побудительную причину теплопередачи, может быть неизменной или может варьироваться по длине рабочих микроканалов.

Рабочие микроканалы Фишера-Тропша и теплообменные каналы могут иметь прямоугольные поперечные сечения и могут быть выровнены бок-о-бок в вертикально ориентированных плоскостях или горизонтально ориентированных плоскостях (в виде стопы). Указанные плоскости могут быть расположены наклонно под углом к горизонтальной плоскости. Указанные конфигурации могут быть обозначены термином "конфигурации параллельных пластин". Указанные каналы могут быть выполнены в модулированных компактных блоках для масштабирования. Указанные блоки могут быть выполнены в виде кубических блоков согласно фиг. 3 и 4.

Микроканальный реактор 110 может быть выполнен из любого материала, обеспечивающего достаточную прочность, размерную стабильность и характеристики теплообмена, обеспечивающие возможность

выполнения требуемого процесса. Указанные материалы могут включать алюминий; титан; никель; платину; родий; медь; хром; сплавы любых указанных металлов; латунь; сталь (например, нержавеющую сталь); кварц; кремний; или комбинацию двух или более указанных материалов. Каждый микроканальный реактор может быть изготовлен из нержавеющей стали с одной или несколькими медными или алюминиевыми волнообразными элементами, используемыми для образования каналов.

Микроканальный реактор 110 может быть изготовлен с использованием известных приемов, включая проводную электроискровую обработку, обычную обработку, резку лазером, фотохимическую обработку, электрохимическую обработку, формование, гидроабразивную резку, штамповку, травление (например, химическое, фотохимическое или плазменное травление), и комбинацию указанных приемов.

Микроканальный реактор 110 может быть изготовлен путем формирования планок с удаленными частями, обеспечивающих прохождение потока. Стопа планок может быть собрана путем диффузионного соединения, лазерной сварки, диффузионной пайки или сходных способов с образованием единого устройства. Микроканальные реакторы могут быть собраны с использованием комбинации планок или пластин и частичных листов или полос. Согласно указанному способу, каналы или полые участки могут быть выполнены путем сборки полос или частичных листов с целью снижения объема требуемого материала.

Микроканальный реактор 110 может содержать множество пластин или планок, расположенных в виде стопы, задающей множество слоев процесса Фишера-Тропша и множество теплообменных слоев, причем каждая пластина или планка содержит периферический край, а периферический край каждой пластины или планки приварен к периферическому краю следующей соседней пластины или планки с целью обеспечения герметизации по периметру стопы. Указанный процесс описан

в патентной заявке США 13/275,727, поданной 18 октября 2011 г. и включенной в настоящую заявку путем ссылки.

Микроканальный реактор 110 может быть изготовлен с использованием волнообразных элементов в виде расположенных под прямым углом рифленых вставок. Указанные расположенные под прямым углом рифленые листы могут иметь закругленные края (а не острые края). Указанные вставки могут быть размещены между противоположными планарными листами или планками. Указанная конфигурация показана на фиг. 4. Таким образом, микроканалы могут быть заданы с трех сторон рифленой вставкой, а с четвертой стороны - одним из планарных листов. Таким образом могут быть выполнены рабочие микроканалы и теплообменные каналы. Микроканальные реакторы, выполненные с использованием волнообразных элементов, раскрыты в WO 2008/030467, включенном в настоящую заявку путем ссылки.

Рабочие микроканалы могут содержать одну или множество деталей поверхности в виде углублений и/или выступов в одной или большем количестве внутренних стенках рабочих микроканалов. Детали поверхности могут быть использованы для нарушения потока флюида, текущего по каналам. Указанные нарушения потока могут улучшить смешение и/или теплопередачу. Детали поверхности могут быть выполнены в виде структурированных поверхностей. Микроканальный реактор может быть выполнен путем выполнения из множества планок. Одна или обе основные поверхности планок могут содержать детали поверхности. В другом варианте микроканальный реактор может быть собран с использованием некоторых листов или планок и некоторых полос, или частичных листов с целью уменьшения общего объема металла, требуемого для изготовления устройства. Планка, содержащая детали поверхности может быть попарно связана (на противоположных сторонах микроканала) с другой планкой, содержащей детали поверхности. Указанная попарная связь может способствовать улучшению смешения или теплопередачи по сравнению с каналами, в которых детали поверхности

выполнены лишь на одной из основных поверхностей. Структурированный узор может содержать диагональные углубления, расположенные по существу по всей ширине поверхности микроканала. Структурированный деталями поверхности участок стенки может занимать часть длины поверхности микроканала и всю длину поверхности микроканала. Детали поверхности могут быть размещены по меньшей мере на примерно 10%, или по меньшей мере на примерно 20%, или по меньшей мере на примерно 50%, или или по меньшей мере на примерно 80% длины поверхности канала. Каждое диагональное углубление может содержать участки, расположенные под одним или несколькими углами относительно направления потока. Последовательные углубленные детали поверхности могут содержать участки, расположенные под сходными или поочередными углами относительно других углубленных деталей поверхности.

Рабочие микроканалы Фишера-Тропша могут быть охарактеризованы как имеющие пути объемного потока. Термин "путь объемного потока" относится к открытому пути (участку непрерывного объемного потока) внутри рабочих микроканалов или канала сгорания. Участок непрерывного объемного потока обеспечивает быстрый ток флюида по каналам без значительного падения давления. В одном из примеров реализации ток флюида на участке объемного потока является ламинарным. Участки объемного потока внутри каждого рабочего микроканала или канала сгорания могут иметь площадь поперечного сечения от примерно 0,05 до примерно 10000 мм², или от примерно 0,05 до примерно 5000 мм², или от примерно 0,1 до примерно 2500 мм². Участки объемного потока могут занимать от примерно 5% до примерно 95%, или от примерно 30% до примерно 80% поперечного сечения рабочих микроканалов или канала сгорания.

Время контакта реагентов с катализатором Фишера-Тропша может достигать примерно 2000 миллисекунд (мс), или может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 2000 мс, или от примерно 10 мс до примерно 1000 мс, или от примерно 20 мс до примерно 500 мс, или от

примерно 200 до примерно 400 мс, или от примерно 240 до примерно 350 мс.

Объемная скорость (или часовая объемная скорость газа) тока флюида по микроканалам Фишера-Тропша может составлять по меньшей мере около 1000 ч^{-1} (нормальные литры подачи/ч/л от объема внутри рабочих микроканалов), или от примерно 1000 до примерно 1000000 ч^{-1} , или от примерно 5000 до примерно 20000 ч^{-1} .

Давление внутри рабочих микроканалов Фишера-Тропша может составлять до примерно 100 атмосфер, или может находиться в пределах от примерно 1 до примерно 100 атмосфер, или от примерно 1 до примерно 75 атмосфер, или от примерно 2 до примерно 40 атмосфер, или от примерно 2 до примерно 10 атмосфер, или от примерно 10 до примерно 50 атмосфер, или от примерно 20 до примерно 30 атмосфер.

Падение давления флюидов по мере их протекания по рабочим микроканалам Фишера-Тропша может достигать примерно 30 атмосфер на метр длины канала (атм/м), или примерно 25 атм/м, или примерно 20 атм/м. Падение давления может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 20 атм/м.

Число Рейнольдса тока флюида в рабочих микроканалах Фишера-Тропша может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 4000, или от примерно 100 до примерно 2000.

Средняя температура в рабочих микроканалах Фишера-Тропша может находиться в пределах от примерно 150 до примерно 300°C , или в пределах от примерно 175 до примерно 225°C , или в пределах от примерно 190 до примерно 220°C , или от примерно 195 до примерно 215°C .

Теплообменный флюид, входящий в теплообменные каналы микроканального реактора 110, может иметь температуру в пределах от

примерно 100°C до примерно 400°C, или от примерно 200°C до примерно 300°C. Теплообменный флюид, выходящий из теплообменных каналов, может иметь температуру в пределах от примерно 150°C до примерно 450°C, или от примерно 200°C до примерно 350°C. Время нахождения теплообменного флюида в теплообменных каналах может находиться в пределах от примерно 1 до примерно 2000 мс, или от примерно 10 до примерно 500 мс. Падение давления теплообменного флюида при его протекании по теплообменным каналам может достигать 10 атм/м, или может находиться в пределах от примерно 1 до примерно 10 атм/м, или от примерно 3 до примерно 7 атм/м, или может составлять примерно 5 атм/м. Теплообменный флюид может быть обеспечен в виде пара, жидкости или смеси пара и жидкости. Число Рейнольдса для тока теплообменного флюида в теплообменных каналах может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 4000, или от примерно 100 до примерно 2000.

Теплообменный флюид, используемый в теплообменных каналах в микроканальном реакторе 110, может представлять собой любой теплообменный флюид, подходящий для охлаждения экзотермической реакции Фишера-Тропша. Указанные флюиды могут включать воздух, пар, жидкую воду, газообразный азот, другие газы, включая инертные газы, CO, масла, такие как минеральное масло, и такие теплообменные флюиды, как Dowtherm A и Therminol, производимые компанией Dow-Union Carbide.

Теплообменные каналы, используемые в микроканальном реакторе 110, могут содержать рабочие каналы, в которых осуществляют эндотермический процесс. Указанные теплообменные рабочие каналы могут представлять собой микроканалы. Примеры эндотермических процессов, которые могут быть осуществлены в теплообменных каналах, включают реакции парового реформинга и дегидрирования. Примером возможного эндотермического процесса является паровой реформинг спирта, который осуществляют при температуре в пределах от примерно 200°C до примерно 300°C. Включение одновременной эндотермической реакции для обеспечения улучшенного охлаждения может позволить

обеспечить стандартную удельную тепловую нагрузку, примерно на порядок превышающую значения, возможные при конвективном охлаждении.

Теплообменный флюид может испытывать частичный или полный фазовый переход по мере его протекания по теплообменным каналам микроканального реактора 110. Указанный фазовый переход может обеспечить дополнительное удаление тепла из рабочих микроканалов, превышающее удаление тепла, обеспечиваемое при конвективном охлаждении. При испарении жидкого теплообменного флюида, дополнительное тепло, передаваемое из рабочих микроканалов Фишера-Тропша, может быть результатом скрытого тепла испарения, требуемого для теплообменного флюида. В одном из примеров реализации, может быть осуществлено испарение примерно 50% по весу теплообменного флюида, или испарение примерно 35% по весу, или испарение примерно 20% по весу, или примерно 10% по весу, или испарение примерно 5% по весу, или испарение от примерно 2 до примерно 3% по весу.

Удельная тепловая нагрузка в микроканальном реакторе 110 может находиться в пределах от примерно 0,01 до примерно 500 ватт на квадратный сантиметр площади поверхности одной или большем количестве стенок теплопередачи рабочих микроканалов ($\text{Вт}/\text{см}^2$) в микроканальном реакторе, или в пределах от примерно 0,1 до примерно 250 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 1 до примерно 125 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 1 до примерно 100 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 1 до примерно 50 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 1 до примерно 25 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 1 до примерно 10 $\text{Вт}/\text{см}^2$. Предельные значения могут варьироваться от примерно 0,2 до примерно 5 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 0,5 до примерно 3 $\text{Вт}/\text{см}^2$, или от примерно 1 до примерно 2 $\text{Вт}/\text{см}^2$.

Управление теплообменом в ходе процесса реакции Фишера-Тропша может иметь преимущества при управлении избирательностью к требуемому продукту вследствие того, что указанное дополнительное

охлаждение может уменьшать или устранять образование нежелательных побочных продуктов нежелательных параллельных реакций с более высокой энергией активации.

Управление давлением внутри каждого отдельного теплообменного канала в микроканальном реакторе 110 может быть осуществлено посредством пассивных конструкций (например, препятствий), отверстий и/или механизмов, расположенных выше по потоку относительно теплообменных каналов или внутри теплообменных каналов. Управление давлением внутри каждого теплообменного канала позволяет управлять температурой внутри каждого теплообменного канала. Более высокое давление на входе каждого теплообменного канала может быть использовано в случае, если пассивные конструкции, отверстия и/или механизмы уменьшают давление до требуемого значения давления. Управление температурой внутри каждого теплообменного канала позволяет управлять температурой внутри рабочих микроканалов Фишера-Тропша. Таким образом, например, работа каждого рабочего микроканала Фишера-Тропша может быть осуществлена при требуемой температуре путем использования заданного давления в теплообменном канале, расположенном поблизости или в тепловой связи с рабочим микроканалом. Преимущество указанного подхода заключается в точном управлении температурами в каждом рабочем микроканале Фишера-Тропша. Точное управление температурами в в каждом рабочем микроканале Фишера-Тропша обеспечивает преимущество, заключающееся в получении специально подобранного температурного профиля и общем снижении энергозатрат на осуществление процесса.

В увеличенном устройстве, используемом в некоторых областях применения, может быть необходимо равномерное распределение массы рабочего флюида по микроканалам. Подобная область применения может требовать нагревания или охлаждения рабочего флюида с расположенными поблизости теплообменными каналами. Равномерное распределение массового потока может быть получено путем изменения площади

поперечного сечения от одного параллельного микроканала до другого микроканала. Равномерность распределения массового потока может быть задана коэффициентом показателя качества согласно нижеприведенному описанию. Коэффициент показателя качества, равный 0%, указывает на абсолютно равномерное распределение.

$$Q = \frac{\dot{m}_{\max} - \dot{m}_{\min}}{\dot{m}_{\max}} \times 100$$

Изменение площади поперечного сечения может привести к изменению касательного напряжения, оказываемого на стенку. В одном из примеров реализации коэффициент показателя качества для микроканального реактора 110 может составлять менее примерно 50%, или менее примерно 20%, или менее примерно 5%, или менее примерно 1%.

Поверхностная скорость флюида, текущего по рабочим микроканалам Фишера-Тропша, может составлять по меньшей мере примерно 0,01 метра в секунду (м/с) или по меньшей мере примерно 0,1 м/с, или может находиться в пределах от примерно 0,01 до примерно 100 м/с, или в пределах от примерно 0,01 до примерно 10 м/с, или в пределах от примерно 0,1 до примерно 10 м/с, или в пределах от примерно 1 до примерно 100 м/с, или в пределах от примерно 1 до примерно 10 м/с.

Скорость свободного потока флюида, текущего по рабочим микроканалам Фишера-Тропша, может составлять по меньшей мере примерно 0,001 м/с или по меньшей мере примерно 0,01 м/с, или может находиться в пределах от примерно 0,001 до примерно 200 м/с, или в пределах от примерно 0,01 до примерно 100 м/с, или в пределах от примерно 0,01 до примерно 200 м/с.

Конверсия CO из свежего синтез-газа в смеси реагентов может составлять по меньшей мере примерно 70% или выше или по меньшей мере примерно 75% или выше, или по меньшей мере примерно 80% или выше,

или по меньшей мере примерно 90% или выше, или по меньшей мере примерно 91% или выше, или по меньшей мере примерно 92% или выше, или находится в пределах от примерно 88% до примерно 95%, или от примерно 90% до примерно 94%, или от примерно 91% до примерно 93%. Однопроходная конверсия CO для CO в смеси реагентов (т.е., в свежем синтез-газе и переработанном остаточном газе) может находиться в пределах от примерно 65% до примерно 90%, или от примерно 70% до примерно 85%.

Селективность по метану в продукте Фишера-Тропша (ФТ) может находиться в пределах от примерно 0,01 до примерно 10%, или от примерно 1% до примерно 5%, или от примерно 1% до примерно 10%, или от примерно 3% до примерно 9%, или от примерно 4% до примерно 8%.

Продукт Фишера-Тропша, образованный в микроканальном реакторе 110, может содержать газообразную фракцию продукта и жидкую фракцию продукта. Газообразная фракция продукта может содержать углеводороды с температурой кипения ниже примерно 350°C при атмосферном давлении (например, от остаточных газов до среднестиллятов). Жидкая фракция продукта (фракция-конденсат) может содержать углеводороды с температурой кипения выше примерно 350°C (например, от от вакуумного газойля до тяжелых парафинов).

Фракция продукта Фишера-Тропша с температурой кипения ниже 350°C может быть разделена на фракцию остаточного газа и фракцию конденсата, например, на нормальные парафины от примерно 5 до примерно 20 атомов углерода и на углеводороды с более высокой температурой кипения, посредством, например, парожидкостного сепаратора высокого давления и/или более низкой температуры, или посредством сепараторов низкого давления, или посредством комбинации сепараторов. Фракция с температурой кипения выше примерно 350°C (фракция-конденсат) может быть разделена на парафиновую фракцию с температурой кипения от примерно 350°C до примерно 650°C после

удаления одной или большем количестве фракций с температурой кипения выше примерно 650°C. Парафиновая фракция может содержать линейные парафины от примерно 20 до примерно 50 атомов углерода и относительно небольшое количество разветвленных парафинов с более высокой температурой кипения. Разделение может быть выполнено путем фракционной перегонки.

Продукт Фишера-Тропша, образованный в микроканальном реакторе 110, может содержать метан, парафин и другие тяжелые продукты с высоким молекулярным весом. Продукт может содержать олефины, такие как этилен, нормальные парафины и изопарафины, и комбинации указанных соединений. Указанные соединения могут включать углеводороды в области дистиллятного топлива, включая области авиационного топлива или дизельного топлива.

Разветвление может иметь преимущества в различных областях конечного использования, в частности при необходимости получения высокого октанового числа и/или пониженной температуры застывания. Степень изомеризации может составлять свыше примерно 1 моль изопарафина на моль n-парафина, или примерно 3 моль изопарафина на моль n-парафина. При использовании в составе дизельного топлива, продукт может содержать смесь углеводородов, обладающую цетановым числом по меньшей мере примерно 60.

Продукт Фишера-Тропша может быть дополнительно обработан с получением смазочного базового масла или дизельного топлива. Например, продукт, образованный в микроканальном реакторе 110, может быть подвергнут гидрокрекингу, а затем подвергнут перегонке и/или каталитической изомеризации для получения смазочного базового масла, дизельного топлива, авиационного топлива и т.п. Продукт Фишера-Тропша может быть подвергнут гидроизомеризации с использованием процесса, раскрытого в патентах США 6,103,099 или 6,180,575; может быть подвергнут гидрокрекингу и гидроизомеризации с использованием

процесса, раскрытого в патентах США 4,943,672 или 6,096,940; может быть подвергнут депарафинизации с использованием процесса, раскрытого в патенте США 5,882,505; или может быть подвергнут гидроизомеризации и депарафинизации с использованием процесса, раскрытого в патентах США 6,013,171, 6,080,301 или 6,165,949. Указанные патенты включены в настоящую заявку путем ссылки по причине раскрытия в них процессов обработки углеводородов, синтезированных посредством процесса Фишера-Тропша, и полученных продуктов, образованных в результате указанных процессов.

Реакция гидрокрекинга может быть осуществлена в микроканальном реакторе для гидрокрекинга и может включать реакцию между водородом и продуктом Фишера-Тропша, протекающим из микроканального реактора 210, или одним или несколькими углеводородами, отделенными от продукта Фишера-Тропша (например, одним или несколькими жидкими или парафиновыми углеводородами Фишера-Тропша). Продукт Фишера-Тропша может содержать один или множество длинноцепных углеводородов. В ходе процесса гидрокрекинга, например, может быть увеличено содержание требуемой дизельной фракции путем крекинга фракции C_{23+} с получением углеводородов средней фракции (содержание атомов углерода от C_{12} до C_{22}). Парафиновая фракция, полученная в микроканальном реакторе 110 Фишера-Тропша, может быть подана в микроканальный реактор для гидрокрекинга вкуче с излишками водорода с целью проведения трехфазной реакции. В условиях проведения реакции при повышенной температуре и повышенном давлении, фракция подаваемой жидкости может переходить в газообразную фазу, а остальная жидкая фракция может протекать вдоль катализатора. В стандартных системах гидрокрекинга образуется поток жидкости. Использование для проведения реакции гидрокрекинга многоканального реактора обеспечивает уникальные преимущества с нескольких точек зрения. Указанные преимущества могут включать преимущества в области кинетики, падения давления, теплопередачи и переноса массы.

Углеводородные продукты Фишера-Тропша, которые могут быть подвергнуты гидрокрекингу в микроканальном реакторе для гидрокрекинга, могут содержать любой углеводород, который может быть подвергнут гидрокрекингу. Указанные соединения могут включать углеводороды, содержащие одну или большее количество связей С-С, которые могут быть нарушены в ходе процесса гидрокрекинга. Углеводороды, которые могут быть подвергнуты гидрокрекингу, могут включать насыщенные алифатические соединения (например, алканы), ненасыщенные алифатические соединения (например, алкены и алкины), ароматические соединения с замещенным нециклическим углеводородным радикалом (например, алкилом), ароматические соединения с замещенным гидрокарбиленом (например, алкиленом), и т.п.

Состав веществ, подаваемых в микроканальный реактор для гидрокрекинга, может включать один или множество разбавительных материалов. Примеры подобных разбавителей могут включать неактивные углеводородные разбавители и т.п. Концентрация разбавителя может находиться в пределах от нуля до примерно 99% по весу на основе веса продукта Фишера-Тропша, или от нуля до примерно 75% по весу, или от нуля до примерно 50% по весу. Разбавители могут быть использованы для уменьшения вязкости вязких жидких реагентов. Вязкость состава веществ, подаваемых в микроканальный реактор для гидрокрекинга, может находиться в пределах от примерно 0,001 до примерно 1 сантипуаз, или от примерно 0,01 до примерно 1 сантипуаз, или от примерно 0,1 до примерно 1 сантипуаз.

Соотношение водорода и продукта Фишера-Тропша в составе веществ, подаваемых в микроканальный реактор для гидрокрекинга, может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 2000 стандартных кубических сантиметров (ссм^3) водорода на кубический сантиметр (см^3) продукта Фишера-Тропша, или от примерно 100 до примерно 1800 $\text{ссм}^3/\text{см}^3$, или от примерно 350 до примерно 1200 $\text{ссм}^3/\text{см}^3$. Водородная подача может также содержать воду, метан, углекислый газ, СО и/или азот.

H_2 в водородной подаче может быть получен в результате другого процесса, такого как процесс парового реформинга (поток продукта с молярным отношением H_2/CO , примерно равным 3), процесс неполного окисления (поток продукта с молярным отношением H_2/CO , примерно равным 2), процесс автотермического реформинга (поток продукта с молярным отношением H_2/CO , примерно равным 2,5), процесс реформинга CO_2 (поток продукта с молярным отношением H_2/CO , примерно равным 1), процесс газификации угля (поток продукта с молярным отношением H_2/CO , примерно равным 1), и комбинации указанных процессов. При использовании каждого из указанных подаваемых потоков, H_2 может быть отделен от остальных компонентов посредством известных приемов, таких как использование мембран или адсорбция.

Подвергнутый гидрокрекингу продукт Фишера-Тропша может содержать среднестиллятную фракцию с температурой кипения в пределах от примерно 260 до примерно 700°F (127-371°C). Термин "среднестиллятный" призван включать фракции с температурами кипения в пределах, соответствующих дизельному топливу, авиационному топливу и керосину. Термины, указывающие на пределы температур кипения "керосина" и "авиационного топлива" относятся к пределу температур 260-550°F (127-288°C), а термин, указывающий на пределы температуры кипения "дизельного топлива" относится к температурам кипения углеводорода от примерно 260 до примерно 700°F (127-371°C). Подвергнутый гидрокрекингу продукт Фишера-Тропша может содержать бензиновую фракцию или лигроин. Указанные фракции следует считать конечными фракциями C_5 до 400°F (204°C).

Катализатор:

Предшественник катализатора

Предшественник катализатора представляет собой материал, который может быть активирован с образованием катализатора. Термины "катализатор" и "предшественник катализатора" в настоящем описании

могут быть взаимозаменяемыми, и их следует воспринимать соответствующим образом в зависимости от контекста.

Предшественник катализатора содержит по меньшей мере один металл катализатора, такой как кобальт, который может присутствовать в виде оксида, в виде элементарного металла, в виде карбида или в виде смеси вышеуказанных веществ. В частности, предшественник катализатора может содержать от примерно 10 до примерно 60% кобальта (на основе веса металла, выраженного в виде процентного содержания в общем весе предшественника катализатора), или от примерно 35 до примерно 50% кобальта, или от примерно 40 до примерно 44% кобальта, или примерно 42% кобальта. Кобальт может присутствовать в виде CoO и/или Co_3O_4 .

Предшественник катализатора может содержать благородный металл на подложке, который может представлять собой один или большее количество из Pd, Pt, Rh, Ru, Re, Ir, Au, Ag и Os. Благородный металл может представлять собой один или большее количество из Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag и Os. Благородный металл может представлять собой один или большее количество из Pt, Ru и Re. Благородный металл может представлять собой Ru. В другом варианте или дополнительно, благородный металл может представлять собой Pt. Предшественник катализатора может содержать от примерно 0,01 до примерно 30% благородного металла или металлов (на основе общего веса всех присутствующих благородных металлов, выраженного в виде процентного содержания в общем весе предшественника катализатора), или от примерно 0,05 до примерно 20% благородного металла или металлов, или от примерно 0,1 до примерно 5% благородного металла или металлов, или примерно 0,2% благородного металла или металлов.

При необходимости, предшественник катализатора может содержать один или большее количество других металлических компонентов, выполняющих функцию промотора или модификатора. Указанные металлические компоненты могут также присутствовать в предшественнике

катализатора по меньшей мере частично в виде карбидов, оксидов или элементарных металлов. Подходящий металл для применения в качестве одного или большего количества других металлических компонентов может представлять собой один или большее количество из Zr, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Tc, Cd, Hf, Ta, W, Re, Hg, Tl и 4f-лантаноидов. Подходящие 4f-лантаноиды могут представлять собой La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и/или Lu. Металл, представляющий собой один или большее количество других металлических компонентов, может представлять собой один или большее количество из Zn, Cu, Mn, Mo и W. Металл, представляющий собой один или большее количество других металлических компонентов, может представлять собой один или большее количество из Re и Pt. Предшественник катализатора может содержать от примерно 0,01 до примерно 10% других металлов (на основе общего веса всех других металлов, выраженного в виде процентного содержания в общем весе предшественника катализатора), или от примерно 0,1 до примерно 5% других металлов, или примерно 3% других металлов.

Предшественник катализатора может до примерно 10% углерода (на основе общего веса углерода во всех формах в катализаторе, выраженного в виде процентного содержания в общем весе предшественника катализатора), или от примерно 0,001 до примерно 5% углерода, или от примерно 0,01 до примерно 1% углерода. В другом варианте предшественник катализатора может не содержать углерод.

При необходимости предшественник катализатора может содержать азотсодержащее органическое соединение, такое как мочевина, или органический лиганд, такой как аммиак, или карбоновую кислоту, такую как лимонная кислота или уксусная кислота, которая может присутствовать в виде соли или простого эфира.

Предшественник может быть активирован с целью получения катализатора Фишера-Тропша, например, путем нагревания предшественника катализатора в водороде и/или в углеводородном газе,

разбавленном другим газом, таким как азот и/или метан, с целью преобразования по меньшей мере части карбидов или оксидов в элементарный металл. В активном катализаторе кобальт при необходимости может по меньшей мере частично присутствовать в виде карбида или оксида кобальта.

Восстановитель

Использование карбоновой кислоты в качестве восстановителя может минимизировать или снизить дробление или фрагментацию предшественника катализатора, что позволяет включать больший объем предшественника катализатора в активированный катализатор, используемый в реакции Фишера-Тропша, вследствие того, что получают меньшее количество частиц предшественника катализатора, имеющих размер меньше минимального критерия размеров частиц, с целью достижения приемлемого падения давления в реакторе (например, < 340 кПа (или 50 фунт/кв. дюйм)). В некоторых случаях может быть устранена необходимость в просеивании предшественника катализатора с целью удаления частиц размером менее порогового значения размера (например, примерно 125 микрон). Без ограничения теорией отметим, что причина вышеуказанного в том, что реакция между карбоновой кислотой и металлическим предшественником катализатора является менее бурной по сравнению с реакциями с другими восстановителями (например, с мочевиной), но реакция по-прежнему является достаточно эффективной для обеспечения высокоактивного, стабильного и избирательного катализатора.

Карбоновая кислота может быть подобрана таким образом, что она минимизирует дробление предшественника катализатора, но тем не менее позволяет получать эффективный катализатор. Может быть использована смесь двух или более карбоновых кислот. Карбоновая кислота может представлять собой карбоновую альфагидроксикислоту, такую как лимонная кислота, гликолевая кислота, молочная кислота или миндальная кислота.

В настоящем описании термин "восстановитель" может также подразумевать, что вещество также выполняет функцию комплексообразователя.

Металлический предшественник катализатора

Металлический предшественник катализатора может представлять собой кобальтсодержащий предшественник. Подходящие кобальтсодержащие предшественники могут включать бензоилацетонат кобальта, карбонат кобальта, цианид кобальта, гидроксид кобальта, оксалат кобальта, оксид кобальта, нитрат кобальта, ацетат кобальта, ацетилацетонат кобальта и карбонил кобальта. Указанные предшественники кобальта могут быть использованы по отдельности или могут быть использованы в комбинации. Указанные предшественники кобальта могут присутствовать в виде гидратов или в безводной форме. В некоторых случаях, в которых предшественник кобальта нерастворим в воде (например, карбонат кобальта или гидроксид кобальта), может быть добавлено небольшое количество азотной кислоты или карбоновой кислоты для обеспечения полного растворения предшественника в растворе или суспензии. Раствор или суспензия может содержать небольшой объем воды или может быть безводной, и в этом случае может быть опущен этап высушивания в способе формирования предшественника катализатора.

Металлический предшественник катализатора может представлять собой нитрат кобальта. Нитрат кобальта может вступать в реакцию с восстановителем в ходе процесса кальцинирования с образованием Co_3O_4 .

Раствор или суспензия может содержать по меньшей мере один основной металлический предшественник катализатора, такой как один из вышеописанных кобальтсодержащих предшественников или смесь кобальтсодержащих предшественников, и по меньшей мере один вторичный металлический предшественник катализатора. Указанный вторичный металлический предшественник или предшественники катализатора могут

присутствовать для обеспечения промотора и/или модификатора в катализаторе. Подходящие вторичные металлы катализатора могут включать благородные металлы, такие как Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag и Os, переходные металлы, такие как Zr, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Tc, Cd, Hf, Ta, W, Re, Hg и Ti, и 4f-лантаноиды, такие как La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и/или Lu.

Вторичный металл катализатора может представлять собой один или большее количество из Pd, Pt, Ru, Ni, Co (если он не является основным металлом катализатора), Fe (если оно не является основным металлом катализатора), Cu, Mn, Mo, Re и W.

Подложка катализатора

Катализатор может быть диспергирован на поверхностно-модифицированной подложке с целью фиксации частиц катализатора и обеспечения механической прочности. Подложка может содержать оксид тугоплавкого металла, карбид, углерод, нитрид или смесь двух или более указанных веществ. Подложка может содержать оксид алюминия (III), диоксид циркония, диоксид кремния, диоксид титана или смесь двух или более указанных соединений. Поверхность подложки может быть модифицирована путем ее обработки диоксидом кремния, диоксидом титана, диоксидом циркония, оксидом магния, оксидом хрома (III), оксидом алюминия (III) или смесью двух или более указанных соединений. Материал, используемый для изготовления подложки, может быть отличен от материала, используемого для модификации подложки. Без ограничения теорией отметим, что считается, что обработка поверхности, обеспеченная в настоящем описании, препятствует спеканию Co в ходе осуществления заявляемого процесса Фишера-Тропша.

Подложка может содержать диоксид кремния, а поверхность диоксида кремния может быть покрыта огнеупорным твердым оксидом, в частности, диоксидом титана. Подложка катализатора может быть иметь структурированную форму или может быть обеспечена в форме гранул или

порошка.

Подложка может содержать подложку из диоксида кремния, модифицированную диоксидом титана. Диоксид титана (TiO_2) может быть использован для повышения стабильности (например, путем уменьшения деактивации) катализатора на подложке из диоксида кремния.

Соответственно, скорость деактивации катализатора может позволять использовать катализатор в процессе синтеза Фишера-Тропша, например, в течение более примерно 300 часов, или в течение более примерно 3000 часов, или в течение более примерно 12000 часов, или в течение более примерно 15000 часов до возникновения необходимости в регенерации катализатора.

При повышенной температуре материал катализатора может вступать в реакцию с поверхностными группами Si-OH на подложке из диоксида кремния с получением силикатных соединений, не являющихся активными в процессе Фишера-Тропша, которые могут не поддаваться свободному восстановлению. Это может привести к уменьшению площади активной поверхности катализатора, и соответственно, к уменьшению активности процесса синтеза Фишера-Тропша.

Без ограничения теорией отметим, что считается, что диспергирование диоксида титана на поверхность диоксида кремния происходит путем поглощения поверхностных групп Si-OH с последующим образованием мостиковых связей Ti-O-Si. Соответственно, модификация подложки из диоксида кремния слоем диоксида титана может удалять группы Si-OH, и соответственно, предотвращать образование силикатов.

TiO_2 может составлять по меньшей мере 11% по весу, или более 11% по весу, от общего веса подложки катализатора. В частности, подложка катализатора может содержать 11-30% по весу, 11-25% по весу, 11-20% по весу, или 12-18% по весу, или 15-17% по весу, или примерно 16% по весу

TiO₂ на диоксиде кремния (SiO₂).

В одном из примеров реализации предшественник катализатора может содержать от примерно 40 до примерно 44% по весу Co, от примерно 0,1 до примерно 0,3% по весу Re, и от примерно 0,01 до примерно 0,05% по весу Pt (каждое из значений выражено в виде процентного содержания в общем весе предшественника катализатора); и модифицированную TiO₂ подложку катализатора, выполненную из диоксида кремния, содержащую от примерно 11 до примерно 30% по весу TiO₂ (выражено в виде процентного содержания в общем весе подложки катализатора).

Предшественник катализатора может содержать 42% по весу Co, 0,2% по весу Re, и 0,03% по весу Pt (каждое из значений выражено в виде процентного содержания в общем весе предшественника катализатора); и модифицированную TiO₂ подложку катализатора, выполненную из диоксида кремния, содержащую 16% по весу TiO₂ (выражено в виде процентного содержания в общем весе подложки катализатора).

Катализатор может быть обеспечен в виде состоящего из твердых частиц катализатора с гранулометрическим составом d₁₀ свыше 90 мкм и гранулометрическим составом d₉₀ менее 325 мкм. Средний гранулометрический состав может составлять от примерно 180 до примерно 300 мкм.

Вследствие того, что кислотность диоксида титана больше кислотности диоксида кремния, эффективность диспергирования диоксида титана по поверхности диоксида кремния может быть охарактеризована путем измерения кислотности поверхности модифицированной подложки. Кроме того, наличие тетраэдрально координированных ионов Ti⁴⁺ на границе диоксида кремния и диоксида титана может приводить к появлению дополнительных особо сильных участков кислотности по Льюису.

Кислотность поверхности модифицированной подложки может быть измерена с использованием экспериментов по термопрограммированной

десорбции с основанием по Льюису, таким как аммиак.

В одном из примеров реализации кислотность поверхности подложки катализатора может быть такой, что для нейтрализации требуется 0,20 мкмоль NH_3 / м^2 или больше, например, 0,22 мкмоль NH_3 / м^2 или больше.

Другой способ измерения замены связей Si-OH связями Ti-O-Si на модифицированной подложке заключается в использовании ИК Фурье-спектроскопии. При осуществлении ИК Фурье-спектроскопии, полоса интенсивности групп Si-OH должна присутствовать на частоте примерно 980 см^{-1} . Кроме того, полоса интенсивности групп Ti-O-Si должна присутствовать на частоте примерно 950 см^{-1} . Соответственно, по мере замены ряда связей Si-OH группами Ti-O-Si интенсивность полосы на частоте 980 см^{-1} уменьшается, а интенсивность полосы на частоте 950 см^{-1} увеличивается. Соотношение значений интенсивности полос на частотах 980 см^{-1} и 950 см^{-1} указывает на число групп Si-OH, замененных группами Ti-O-Si.

Спектры ИК Фурье-спектроскопии могут быть скорректированы путем удаления спектра диоксида кремния. Таким образом, полоса на частоте 980 см^{-1} может появляться на указанных скорректированных спектрах в виде провала. Соотношение интенсивности полос ИК Фурье-спектроскопии может быть вычислено с использованием обнаруженных значений интенсивности полос на частотах 980 см^{-1} и 950 см^{-1} в скорректированных спектрах; соответственно, максимальную интенсивность полосы на частоте 950 см^{-1} делят на минимальную интенсивность полосы на частоте 980 см^{-1} .

Модифицированная подложка катализатора может обладать соотношением интенсивностей полос ИК Фурье-спектроскопии при 950:980 см^{-1} , составляющим 1,2 или больше, например, 1,3 или больше, 1,4 или больше, или 1,5 или больше.

Скорость деактивации

Катализатор может быть использован в течение продолжительного периода времени (например, > 300 часов) со скоростью деактивации менее примерно 1,4% в сутки, или менее примерно 1,2% в сутки, или в пределах от примерно 0,1% до примерно 1,0% в сутки, или от примерно 0,03 до примерно 0,15% в сутки.

Катализатор может обладать скоростью деактивации в комбинаторном реакторе с неподвижным слоем или в реакторе скрининга высокой производительности, измеряемую в виде процентной потери конверсии CO за 24 часа, причем конверсия CO может быть выше примерно 70%, или выше примерно 75%, или выше примерно 80%, причем потерю измеряют в течение временного промежутка, равного 200 ч или больше, и причем период в 200 ч начинают отсчитывать при продолжительности работы менее 500 часов.

Катализатор может быть использован в течение продолжительного периода времени (например, > 300 часов) со скоростью деактивации менее примерно 0,25% в сутки, или в пределах от примерно 0,001% до примерно 0,20% в сутки, или от примерно 0,01 до примерно 0,10% в сутки в микроканальном реакторе.

Катализатор может обладать скоростью деактивации в микроканальном реакторе, измеряемую в виде процентной потери конверсии CO за 24 часа, составляющей менее 0,25, причем конверсия CO выше примерно 70%, или выше примерно 75%, или выше примерно 80%, причем потерю измеряют в течение временного промежутка, равного 200 ч или больше, и причем период в 200 ч начинают отсчитывать при продолжительности работы менее 500 часов.

Средний диаметр частиц и гранулометрический состав Co_3O_4

На активность и избирательность катализаторов на основе кобальта может влиять плотность активных участков, что служит доводом в пользу

использования частиц крайне малого размера. Тем не менее, механизмы деактивации кобальтовых катализаторов служат обратным доводом вследствие того, что наиболее крупные частицы могут быть наиболее стабильными.

Числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 может составлять менее примерно 12 нм (определен путем порошковой рентгеновской дифракции, например, с использованием тета/тета порошкового дифрактометра Siemens D5000 и излучения CuK_α). Гранулометрический состав оксида кобальта может влиять на активность и стабильность катализатора, и соответственно, может быть полезным наиболее узкий гранулометрический состав. Разброс гранулометрического состава может быть измерен с использованием значения с логнормального гранулометрического состава. Значение с представляет собой безразмерное соотношение, характеризующее разброс гранулометрического состава. Значение с логнормального гранулометрического состава частиц Co_3O_4 может составлять менее примерно 0,31. Средний диаметр частиц Co_3O_4 может составлять менее примерно 11 нм, или от примерно 8 до примерно 10 нм. Значение с может находиться в пределах от примерно 0,19 до примерно 0,31, или может составлять менее примерно 0,25, или может находиться в пределах от примерно 0,19 до примерно 0,25. В случае, если числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 находится в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм, значение с может быть меньше 0,31.

Числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 может находиться в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм, а значение с может составлять примерно 0,31 или меньше, например, 0,29 или меньше, 0,26 или меньше, или 0,25 или меньше. В другом варианте или дополнительно, значение с может составлять примерно 0,19 или больше, например, 0,20 или больше, или 0,235 или больше. Значение с может составлять примерно $0,19 \leq c \leq 0,31$; $0,19 \leq c \leq 0,29$; $0,19 \leq c \leq 0,26$; $0,19 \leq c \leq 0,25$; $0,20 \leq c \leq 0,31$; $0,20 \leq c \leq 0,29$; $0,20 \leq c \leq 0,26$; $0,20 \leq c \leq 0,25$; $0,235 \leq c \leq 0,31$; $0,235 \leq c \leq 0,29$; $0,235 \leq c \leq 0,26$; или $0,235 \leq c \leq 0,25$.

В пробе кальцинированного катализатора (исходя из допущения сферических частиц, эквивалентных кристаллитам, или кристаллитов с логнормальным мономодальным распределением) вид гранулометрического состава может быть выражен следующим образом:

$$f(R) = \frac{1}{R\sqrt{2\pi\ln(1+c)}} e^{-\frac{\left[\ln\left(\frac{R}{R_0\sqrt{1+c}}\right)\right]^2}{2\ln(1+c)}} \quad \text{where } c = \frac{\sigma^2}{R_0^2}$$

Уравнение 1

где R_0 - числовой средний радиус частиц, а значение c , являющееся безразмерным соотношением, характеризует разброс гранулометрического состава. При умножении R_0 на 2 получают числовой средний диаметр частиц.

Другой способ характеристики взаимоотношения между гранулометрическим составом Co_3O_4 и активностью и стабильностью катализатора заключается в использовании значения D . Значение D может быть представлено в виде другой формулировки гранулометрического состава, описанного значением c , и не представляет собой какие-либо новые данные. Соответственно, значения c и D математически связаны, но может быть отмечена лучшая корреляция между значением D и активностью и стабильностью катализатора.

Значение D вычисляют на основе параметров гранулометрического состава частиц Co_3O_4 в свежем, невосстановленном катализаторе, т.е. в предшественнике катализатора.

Относительная динамика значения c и скорости деактивации может быть отмечена для частиц Co_3O_4 , имеющих по существу одинаковый числовой средний диаметр частиц. Значение D может иметь преимущество над значением c вследствие того, что в значении D учитываются разброс гранулометрического состава Co_3O_4 и числовой средний диаметр частиц, а также больший вес имеет числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 , что

устраняет необходимость в сохранении по существу одинакового числового среднего диаметра частиц с целью распознавания динамики в полученных данных. В результате может отслеживаться и сравниваться лишь одна мера (значение D), а не две меры (значение s и числовой средний диаметр частиц).

Значение D может быть вычислено путем построения графика логнормального гранулометрического состава посредством Уравнения 1 (см. выше). Частота точки общего максимума указанного логнормального распределения (f_{mode}) может считаться мерой разброса гранулометрического состава. В целях учета зависимости стабильности катализатора синтеза Фишера-Тропша от числового среднего диаметра частиц, может быть использована нижеприведенная формула, в которой f_{mode} взвешена по медиане гранулометрического состава с целью формирования "взвешенного по размеру разброса" или значения D :

$$D = f_{mode}^y \times R_0 \times 2$$

Уравнение 2

где f_{mode} - частота точки общего максимума логнормального распределения, R_0 - числовой средний радиус частиц, а y - эмпирическое значение, полученное экспериментальным путем.

Значение y определяют путем сравнения стабильности выбранного ряда катализаторов (по меньшей мере примерно от 5 до 10) по существу сходного состава, но имеющих небольшие различия в размерах частиц Co_3O_4 и разбросе гранулометрического состава. Указанные вариации могут быть получены путем незначительных модификаций способа синтеза, например, путем увеличения степени разбавленности пропиточного раствора (согласно одному примеру, указанная модификация вызывает незначительные изменения гранулометрического состава). Затем собирают данные о стабильности процесса синтеза Фишера-Тропша для указанных катализаторов в общих условиях тестирования. В указанном наборе сходных катализаторов значение y затем корректируют вручную с целью

формирования разброса значений D , в результате чего ФТ-стабильные катализаторы можно отличить от нестабильных катализаторов. При составе катализатора 42% Co – 0,2% Re – 0,03%Pt на 16% TiO_2/SiO_2 , значение u составляет 1,15.

Соответственно, увеличение значения D может означать либо уменьшение разброса гранулометрического состава, либо увеличение числового среднего диаметра частиц.

Гранулометрический состав частиц Co_3O_4 может влиять на активность и стабильность катализатора при осуществлении синтеза Фишера-Тропша таким образом, что, предпочтительно, значение D логнормального гранулометрического состава частиц Co_3O_4 составляет 19 или больше. Значение D , равное 19,2, соответствует гранулометрическому составу со значением s , равным примерно 0,31, и числовым средним диаметром частиц, равным примерно 10 нм. Значение D , равное 19,8, соответствует гранулометрическому составу со значением s , равным примерно 0,31, и средним размером частиц, равным примерно 8 нм. В любом из вышеприведенных случаев, уменьшение значения s (например, уменьшение разброса гранулометрического состава) приводит к увеличению значения D . Соответственно, показатель $s \leq 0,31$ в пределах среднего размера частиц от 8 до 10 нм соответствует гранулометрическому составу, заданному значениями D , превышающими или равными примерно 19.

В одном из примеров реализации значение D может составлять примерно 19 или больше, например, 19,2 или больше, 20,4 или больше, 21,0 или больше, 21,35 или больше, или 21,4 или больше. В другом варианте или дополнительно, значение D может составлять 23,5 или меньше, например, 22,2 или меньше. В объем настоящей заявки включена возможность комбинирования любых из указанных верхних и нижних пограничных значений, и соответственно, значение D может составлять примерно $19 \leq D \leq 23,5$; $19 \leq D \leq 22,2$; $19,2 \leq D \leq 23,5$; $19,2 \leq D \leq 22,2$;

$20,4 \leq D \leq 23,5$; $20,4 \leq c \leq 22,2$; $21,0 \leq D \leq 23,5$; $21,0 \leq c \leq 22,2$; $21,35 \leq D \leq 23,5$; или $21,35 \leq D \leq 22,2$.

Катализатор или предшественник катализатора может содержать модифицированную 16% TiO_2 подложку из диоксида кремния, содержащую Co_3O_4 на подложке со средним размером частиц примерно 9,6 нм, значением c примерно 0,31, и значением D примерно 19,2. В другом варианте катализатор или предшественник катализатора может содержать модифицированную 16% TiO_2 подложку из диоксида кремния, содержащую Co_3O_4 на подложке со средним размером частиц примерно 6,2 нм, значением c примерно 0,14, и значением D примерно 29,1.

На характеристики частиц Co_3O_4 может влиять процедура синтеза, в результате которой получают предшественник катализатора и катализатор.

В частности в случае, если катализатор содержит модифицированную TiO_2 подложку из диоксида кремния, использование титанового алкоксида (например, изопропилата титана) для обеспечения модификации подложки может обеспечить катализатор, содержащий Co_3O_4 , обладающий вышеописанными свойствами. В данном примере реализации предшественник катализатора может содержать менее 10%, или менее 5%, или предпочтительно менее 1% кристаллического TiO_2 (выражено в виде процентного содержания от общего содержания TiO_2 в предшественнике катализатора). В другом варианте, весь TiO_2 , присутствующий в предшественнике катализатора, может быть аморфным или некристаллическим (ниже пределов обнаружения).

В другом варианте, если катализатор содержит модифицированную TiO_2 подложку из диоксида кремния, для модификации подложки может быть использован водный способ (например, с использованием бис(аммонийлактато)дигидроксида титана (IV) вместо титанового алкоксида. Предпочтительный водный способ описан в нижеприведенном разделе, озаглавленном "Водная обработка подложки катализатора".

Полученная модифицированная подложка также выполнена с возможностью обеспечения катализатора, содержащего Co_3O_4 , обладающий вышеописанными свойствами.

Сходным образом, использование лимонной кислоты в качестве топлива/восстановителя при получении предшественника катализатора позволяет обеспечить предшественник катализатора и катализатор, содержащий Co_3O_4 , обладающий вышеописанными свойствами.

Кроме того, на гранулометрический состав, и следовательно, на значение s , может влиять число проведенных пропиток, выполняемых для получения катализатора. В частности, повышение числа пропиток может привести к увеличению значения s и увеличению скорости деактивации катализатора. Соответственно, меньшее число этапов пропитки является предпочтительным. Могут быть выполнены три этапа пропитки.

В одном из примеров реализации катализатор может быть образован с использованием 4 пропиток, в результате чего значение s составляет 0,25, предпочтительно с числовым средним диаметром частиц Co_3O_4 в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм.

В одном из примеров реализации катализатор может быть образован с использованием 6 пропиток, в результате чего значение s составляет 0,27, предпочтительно с числовым средним диаметром частиц Co_3O_4 в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм.

В одном из примеров реализации катализатор может быть образован с использованием 8 пропиток, в результате чего значение s составляет 0,30, предпочтительно с числовым средним диаметром частиц Co_3O_4 в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм.

Получение предшественника катализатора

Предшественники катализатора могут быть получены с

использованием вышеописанного способа или с использованием любого из способов, описанных в WO 2008/104793. Раствор или суспензия может быть нанесена на катализатор путем напыления, пропитки или погружения.

В случае, если раствор или суспензия не содержит воду, этап высушивания не требуется, и этап кальцинирования может быть выполнен непосредственно после выполнения этапа нанесения.

Однако в случае, если использован металлический предшественник катализатора, представляющий собой гидрат, раствор или суспензия может содержать некоторое количество гидратной воды. Указанное содержание воды может быть достаточным для растворения некоторых компонентов раствора или суспензии, таких как карбоновая кислота (если она находится в твердой фазе при комнатной температуре). Тем не менее, в некоторых случаях может быть необходимо добавление некоторого количества воды в раствор или суспензию с целью обеспечения возможности растворения или суспендирования металлического предшественника или предшественников катализатора и других компонентов. В подобных случаях обычно используют наименьший требуемый объем воды, позволяющий растворять или суспендировать металлический предшественник или предшественники катализатора и другие компоненты.

Этапы нанесения, высушивания и кальцинирования могут быть повторены один или большее количество раз. При каждом повторном выполнении раствор или суспензия, используемая на этапе нанесения, может быть идентичной или другой. В случае, если при каждом повторном выполнении использован идентичный раствор или суспензия, повторение этапов позволяет повышать содержание металла или металлов катализатора на подложке катализатора до требуемого значения поэтапно при каждом повторении. В случае, если при каждом повторном выполнении использован другой раствор или суспензия, повторение этапов позволяет повышать содержание различных металлов катализатора на подложке катализатора до требуемого значения в ходе ряда выполняемых этапов.

В ходе высушивания и кальцинирования может быть использован заданный режим нагревания, постепенно повышающий температуру с целью обеспечения управления выработкой газа и тепла из металлических предшественников катализатора и других компонентов раствора или суспензии.

В ходе процесса нагревания подложка катализатора может достигать максимальной температуры не более примерно 500°C , или не более примерно 375°C , или не более примерно 250°C при атмосферном давлении.

Температура может быть повышена со скоростью от примерно $0,0001$ до примерно 10°C в минуту, или от примерно $0,1$ до примерно 5°C в минуту. Скорость нагревания может находиться в пределах от примерно 10 до примерно 30°C в минуту.

Проиллюстрированный заданный режим нагревания может включать:

(a) нагревание подложки катализатора, на которую был нанесен раствор или суспензия, со скоростью от примерно 1 до примерно 5°C в минуту, или примерно 2°C в минуту, до температуры от примерно 80 до примерно 120°C , или примерно 100°C , и поддержание подложки при указанной температуре в течение от примерно 1 до примерно 10 часов, или примерно 5 часов;

(b) нагревание подложки со скоростью от примерно 1 до примерно 5°C в минуту, или примерно 2°C в минуту, до температуры от примерно 150 до примерно 400°C , или от примерно 200°C до примерно 350°C , или примерно 250°C , и поддержание подложки при указанной температуре в течение от примерно $0,5$ до примерно 6 часов, или от примерно 1 до примерно 6 часов, или примерно 3 часов.

Этапы нагревания могут быть осуществлены во вращающейся печи, в неподвижной печи, или в псевдооживленном слое.

После завершения этапа кальцинирования (после первого

выполнения указанных этапов или после завершения указанных повторных этапов) на подложку катализатора при необходимости могут быть загружены другие металлы катализатора.

Этап кальцинирования может быть выполнен в кислородсодержащей атмосфере (например, в воздухе), в частности при необходимости формирования оксидов металла катализатора.

Активация катализатора

Предшественник катализатора может быть активирован посредством любого из известных процессов активации. Например, предшественник катализатора может быть активирован посредством восстановительного газа, такого как водород, газообразного углеводорода, смеси водорода и газообразного углеводорода (например, метана), смеси газообразных углеводородов, смеси водорода и газообразных углеводородов, смеси водорода и азота, сингаза, или смеси сингаза и водорода.

Газ может находиться под давлением от 1 бар (атмосферное давление) до примерно 100 бар, или под давлением менее примерно 30 бар. Давление может находиться в пределах от примерно 5 до примерно 20 бар, или от примерно 10 до примерно 15 бар.

Предшественник катализатора может быть нагрет до температуры его активации со скоростью от примерно 0,01 до примерно 20°C в минуту. Температура активации может составлять не более примерно 600°C, или не более примерно 400°C. Температура активации может находиться в пределах от примерно 300°C до примерно 400°C, или от примерно 325°C до примерно 375°C, или может составлять 350°C.

Предшественник катализатора может поддерживаться при температуре активации в течение от примерно 2 до примерно 24 часов, или от примерно 8 до примерно 12 часов.

После активации катализатор может быть охлажден до требуемой температуры реакции.

После активации катализатор может быть использован в вышеописанном процессе Фишера-Тропша.

При осуществлении реакции Фишера-Тропша в микроканальном реакторе, включающей использование раскрытого катализатора или катализатора, полученного из раскрытого предшественника катализатора, рабочие показатели катализатора могут быть по существу сохранены в течение периода реакции, составляющего примерно 5000 часов или больше, без необходимости регенерации катализатора, в результате чего время контакта может составлять менее 500 миллисекунд, конверсия СО может превышать примерно 70%, а селективность по метану может составлять менее 10%.

Под выражением "рабочие показатели катализатора по существу сохранены" следует понимать, что такие параметры, как среднее время контакта, среднее значение конверсии СО, и среднее значение селективности по метану, в ходе каждого интервала сбора данных (24 часа) могут находиться в вышеприведенных пределах значений. Интервал сбора данных может составлять 12 часов, 6 часов, 3 часа или 1 час. Таким образом, несмотря на то, что могут иметь место незначительные изменения указанных параметров, общие рабочие показатели катализатора, выраженные в виде времени контакта, конверсии СО и селективности по метану, могут быть сохранены.

Период реакции может составлять примерно 8000 часов или больше. При осуществлении реакции Фишера-Тропша в микроканальном реакторе, включающей использование раскрытого катализатора или катализатора, полученного из раскрытого предшественника катализатора, скорость деактивации катализатора, измеряемая в виде процентного значения потери конверсии СО в сутки, может составлять примерно 0,09% или

меньше в течение периода реакции, составляющего 5000 часов или больше.

Катализатор может иметь любой размер и геометрическую конфигурацию, позволяющие разместить его внутри рабочих микроканалов. Катализатор может присутствовать в измельченной твердой фазе (например, в виде гранул, порошка, волокон и т.п.) со средним диаметром частиц от примерно 1 до примерно 1000 мкм (микрон), или от примерно 10 до примерно 500 мкм, или от примерно 25 до примерно 250 мкм. Средний диаметр частиц может находиться в пределах от примерно 125 до примерно 400 мкм, или от примерно 170 до примерно 300 мкм. В одном из примеров реализации катализатор может присутствовать в виде неподвижного слоя в измельченной твердой фазе.

Катализатор может присутствовать в виде неподвижного слоя в измельченной твердой фазе (согласно фиг. 7). Согласно фиг. 7, катализатор 261, присутствующий в виде слоя в измельченной твердой фазе, размещен в рабочем микроканале 260. Реагенты входят в неподвижный слой согласно стрелке 262 и вступают в реакцию, а продукт вытекает из неподвижного слоя согласно стрелке 263.

Катализатор может быть размещен на конструкции подложки катализатора, такой как пена, волокно, комо

или комбинация указанных конструкций. Конструкция подложки катализатора может содержать ребристый агрегат или рифленые вставки, выполненные с возможностью их введения в пазы в микроканальном реакторе. Содержание кобальта в катализаторе может составлять по меньшей мере примерно 20% по весу, или по меньшей мере примерно 25% по весу, или по меньшей мере примерно 28% по весу, или по меньшей мере примерно 30% по весу, или по меньшей мере примерно 32% по весу, или по меньшей мере примерно 35% по весу, или по меньшей мере примерно 38% по весу.

Термин "пена" в настоящем описании относится к конструкции с непрерывными стенками, задающими поры на всем протяжении конструкции. Термин "волокно" в настоящем описании относится к конструкции из волокон с интерстициальными пространствами между волокнами. Термин "комоч" в настоящем описании относится к конструкции из спутанных нитей, такой как стальная вата. Катализатор может быть размещен на ячеистой конструкции. Катализатор может быть размещен на конструкции подложки с проходящим мимо потоком, такой как волокно с расположенным поблизости зазором, пена с расположенным поблизости зазором, ребристая конструкция с зазорами, покрытие из пористого оксида на любом введенном субстрате, или сетка, расположенная параллельно направлению потока с соответствующим зазором для потока.

Пример конструкции с проходящим мимо потоком показан на фиг. 8. На фиг. 8 катализатор 266 размещен внутри рабочего микроканала 265. Открытый канал 267 обеспечивает ток флюида по рабочему микроканалу 265 согласно стрелкам 268 и 269 на чертеже. Реагенты контактируют с катализатором и вступают в реакцию с образованием продукта.

Катализатор может быть размещен на конструкции подложки с проходящим насквозь потоком, такой как пена, волокно, гранула, порошок или сетка. Пример конструкции с проходящим насквозь потоком показан на фиг. 9. На фиг 9 катализатор 271 с проходящим насквозь потоком размещен внутри рабочего микроканала 270, реагенты протекают через катализатор 271 согласно стрелкам 272 и 273 на чертеже, и вступают в реакцию с образованием продукта.

Конструкция подложки для катализатора с проходящим насквозь потоком может быть выполнена из материала, содержащего силикатный гель, пеномедь, спеченное волокно из нержавеющей стали, стальную вату, оксид алюминия (III), или комбинацию двух или более указанных материалов. Конструкция подложки может быть выполнена из

теплопроводного материала, такого как металл, с целью улучшения теплопередачи на катализатор или от катализатора.

Катализатор может быть размещен на ребристом агрегате, содержащем одно или большее количество ребер, расположенных внутри рабочего микроканала. Примеры подобной конфигурации показаны на фиг. 10-12. Согласно фиг. 10, ребристый агрегат 280 содержит ребра 281, установленные на опоре 283 ребер, лежащей поверх основной стенки 284 рабочего микроканала 285. Ребра 281 выступают из опоры 283 ребер вовнутрь рабочего микроканала 285. Ребра 281 могут доходить до внутренней поверхности верхней стенки 286 рабочего микроканала 285, и могут соприкасаться с ней. Каналы 287 ребер между ребрами 281 обеспечивают каналы для реагента и продукта, протекающего по рабочему микроканалу 285 параллельно его длине. Каждое из ребер 281 имеет внешнюю поверхность на каждой из его сторон. Внешняя поверхность обеспечивает основание подложки для катализатора. Реагенты могут протекать через каналы 287 ребер, контактировать с катализатором, размещенным на внешней поверхности ребер 281, и вступать в реакцию с образованием продукта. Ребристый агрегат 280а по фиг. 11 выполнен сходным с ребристым агрегатом 280 по фиг. 10 за исключением того, что ребра 281а не доходят до внутренней поверхности верхней стенки 286 микроканала 285. Ребристый агрегат 280b по фиг. 12 выполнен сходным с ребристым агрегатом 280 по фиг. 10 за исключением того, что ребра 281b ребристого агрегата 280b имеют поперечные сечения трапециевидной формы. Высота каждого из ребер может находиться в пределах от примерно 0,02 мм до значения высоты рабочего микроканала 285, или от примерно 0,02 до примерно 10 мм, или от примерно 0,02 до примерно 5 мм, или от примерно 0,02 до примерно 2 мм. Ширина каждого ребра может находиться в пределах от примерно 0,02 до примерно 5 мм, или от примерно 0,02 до примерно 2 мм, или от примерно 0,02 до примерно 1 мм. Длина каждого ребра может быть любой, вплоть до значения длины рабочего микроканала 285, или может достигать примерно 10 м, или может находиться в пределах от примерно 0,5 до примерно 10 м, или от примерно

0,5 до примерно 6 м, или от примерно 0,5 до примерно 3 м. Размер зазора между каждым из ребер может быть любым и может находиться в пределах от 0,02 до примерно 5 мм, или от примерно 0,02 до примерно 2 мм, или от примерно 0,02 до примерно 1 мм. Число ребер в рабочем микроканале 285 может варьироваться от примерно 1 до примерно 50 ребер на сантиметр ширины рабочего микроканала 285, или от примерно 1 до примерно 30 ребер на сантиметр, или от примерно 1 до примерно 10 ребер на сантиметр, или от примерно 1 до примерно 5 ребер на сантиметр, или от примерно 1 до примерно 3 ребер на сантиметр. Каждое из ребер может иметь поперечное сечение прямоугольной или квадратной формы согласно фиг. 10 или 11, или трапециевидной формы согласно фиг. 12. При рассмотрении вдоль длины ребра, каждое ребро может быть прямым, коническим, или может иметь змеевиковую конфигурацию. Ребристый агрегат может быть выполнен из любого материала, обеспечивающего достаточную прочность, размерную стабильность и характеристики теплообмена, обеспечивающие возможность выполнения процесса, для которого предназначен рабочий микроканал. Указанные материалы включают: сталь (например, нержавеющую сталь, углеродистую сталь и т.п.); алюминий; титан; никель; платину; родий; медь; хром; сплавы любых указанных металлов; монель; инконель; латунь; полимеры (например, терморезистивную смолу); керамику; стекло; кварц; кремний; или комбинацию двух или более указанных материалов. Ребристый агрегат может быть выполнен из образующего материала Al_2O_3 или Cr_2O_3 , причем слой Al_2O_3 или Cr_2O_3 формируют на поверхности ребристого материала при термической обработке ребристого агрегата в воздухе. Ребристый агрегат может быть выполнен из сплава, содержащего Fe, Cr, Al и Y, или из сплава, содержащего Ni, Cr и Fe.

Катализатор может быть размещен на одной или большем количестве рифленых вставок, размещенных в пазах внутри микроканального реактора. Указанная конфигурация показана на фиг. 14, причем микроканальный реактор 110 содержит рифленые вставки 300, введенные в пазы 302. Пазы 302 могут содержать микроканалы и могут иметь

вышеуказанные размеры микроканалов. В другом варианте пазы 302 могут иметь размеры, превышающие размеры микроканалов. Рабочие микроканалы микроканального реактора могут содержать пазы 302, или могут быть размещены внутри рифленых вставок 300, и/или могут быть выполнены в виде отверстий между внутренними боковыми стенками пазов 302 и вставками 300. Высота каждой из рифленых вставок 300 может находиться в пределах от примерно 0,02 мм до значения высоты паза 302, или от примерно 0,02 до примерно 10 мм, или от примерно 0,02 до примерно 5 мм, или от примерно 0,02 до примерно 2 мм. Ширина каждой из рифленых вставок 300 может находиться в пределах от примерно 0,02 мм до значения ширины паза 302, или от примерно 0,02 до примерно 10 мм, или от примерно 0,02 до примерно 5 мм, или от примерно 0,02 до примерно 2 мм. Длина каждой рифленой вставки может быть любой, вплоть до значения длины паза 302, или может достигать примерно 10 м, или может находиться в пределах от примерно 0,5 до примерно 10 м, или от примерно 0,5 до примерно 6 м, или от примерно 0,5 до примерно 3 м. Рифленые вставки могут быть выполнены из любого материала, обеспечивающего достаточную прочность, размерную стабильность и характеристики теплообмена, обеспечивающие возможность выполнения процесса, для которого предназначен рабочий микроканал. Указанные материалы включают: сталь (например, нержавеющей сталь, углеродистую сталь и т.п); алюминий; титан; никель; платину; родий; медь; хром; сплавы любых указанных металлов; монель; инконель; латунь; полимеры (например, термореактивную смолу); керамику; стекло; кварц; кремний; или комбинацию двух или более указанных материалов. Рифленые вставки 300 могут быть выполнены из сплава, образующего слой Al_2O_3 или Cr_2O_3 на поверхности вставок при термической обработке в воздухе. Рифленые вставки 300 могут быть выполнены из сплава, содержащего Fe, Cr, Al и Y, или из сплава, содержащего Ni, Cr и Fe.

Катализатор может быть непосредственно нанесен или выращен из раствора на внутренних стенках рабочих микроканалов и/или на одной или большем количестве вышеописанных конструкций подложки катализатора.

Катализатор может присутствовать в виде монолитного элемента пористого непрерывного материала, или из нескольких элементов, находящихся в физическом контакте друг с другом. Катализатор может содержать непрерывный материал и может иметь непрерывную пористость, в результате чего молекулы могут диффундировать сквозь катализатор. В данном примере реализации флюиды могут течь сквозь катализатор, а не вокруг него. Площадь поперечного сечения катализатора может составлять от примерно 1% до примерно 99%, или от примерно 10% до примерно 95% площади поперечного сечения рабочих микроканалов.

Катализатор может содержать подложку, промежуточный слой на подложке, и материал катализатора на промежуточном слое или в смеси с промежуточным слоем. Подложка может содержать один или большее количество из вышеописанных пен, волокон, комков, ребристых конструкций или рифленых вставок. Промежуточный слой может быть нанесен на подложку из раствора или может быть нанесен путем химического осаждения или физического осаждения из газовой фазы. Катализатор может содержать подложку, буферный слой, промежуточный слой, и материал катализатора. Подложка может быть пористой. Любой из указанных слоев может быть непрерывным или прерывистым, например, в виде пятен или точек, или в виде слоя с зазорами или отверстиями. Подложка может обладать пористостью в примерно 5% согласно измерениям, полученным путем ртутной порометрии, и может иметь средний размер пор (сумму диаметров пор, деленную на число пор) от примерно 1 до примерно 2000 микрон, или от примерно 1 до примерно 1000 микрон. Подложка может представлять собой пористую керамику или металлическую пену. Могут быть использованы другие подложки, которые могут содержать карбиды, нитриды и композитные материалы. Подложка может обладать пористостью от примерно 30% до примерно 99%, или от примерно 60% до примерно 98%. Подложка может быть выполнена в виде пены, волокна, комка или комбинации указанных форм. Открытые ячейки металлической пены могут занимать от примерно 20 пор на дюйм до примерно 3000 пор на дюйм, в одном из примеров реализации от примерно

20 до примерно 1000 пор на дюйм, и в одном из примеров реализации от примерно 40 до примерно 120 пор на дюйм. Термин "пор на дюйм" относится к наибольшему числу пор на дюйм (в изотропных материалах направление измерения не имеет значения; однако в анизотропных материалах измерения проводят в направлении, в котором число пор является наиболее высоким).

Буферный слой (если он выполнен) может иметь состав и/или плотность, отличные от подложки и промежуточных слоев, и в одном из примеров реализации обладает значением коэффициента теплового расширения, находящимся между значениями коэффициентов теплового расширения пористой подложки и промежуточного слоя. Буферный слой может представлять собой оксид металла или карбид металла. Буферный слой может содержать Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , или комбинацию указанных соединений. Al_2O_3 может представлять собой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или комбинацию указанных модификаций. Буферный слой может содержать оксидный слой (например, Al_2O_3 или Cr_2O_3), образованный посредством термической обработки подложки в воздухе. Буферный слой может быть выполнен из двух или более подслоев различного состава. Например в случае, если пористая подложка выполнена из металла, например, из пены нержавеющей стали, может быть использован буферный слой, выполненный из двух подслоев различного состава. Первый подслой (соприкасающийся с пористой подложкой) может быть выполнен из TiO_2 . Вторым подслоем может быть выполнен из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и может быть размещен поверх TiO_2 . В одном из примеров реализации выполненный из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ подслой представляет собой плотный слой, обеспечивающий защиту нижележащей металлической поверхности. Менее плотный промежуточный слой, обладающий большой площадью поверхности и выполненный, например, из оксида алюминия (III), может быть затем нанесен в качестве подложки для каталитически активного слоя.

Подложка может иметь коэффициент теплового расширения, отличный от коэффициента промежуточного слоя. В подобном случае

может быть необходим буферный слой для обеспечения перехода между двумя коэффициентами теплового расширения. Коэффициент теплового расширения буферного слоя может быть подобран путем управления его составом с целью получения коэффициента расширения, совместимого с коэффициентами расширения пористой подложки и промежуточных слоев. Буферный слой должен быть лишен отверстий и дыр с целью обеспечения наилучшей защиты нижележащей подложки. Буферный слой может быть непористым. Буферный слой может иметь толщину, составляющую менее половины среднего размера пор пористой подложки. Буферный слой может иметь толщину от примерно 0,05 до примерно 10 мкм, или от примерно 0,05 до примерно 5 мкм.

В одном из примеров реализации достаточная адгезия и химическая стабильность могут быть достигнуты без буферного слоя. В указанном примере реализации буферный слой может не использоваться.

Промежуточный слой может содержать нитриды, карбиды, сульфиды, галоиды, оксиды металлов, углерод или комбинацию указанных веществ. Промежуточный слой обеспечивает большую площадь поверхности и/или обеспечивает требуемое взаимодействие катализатора и подложки для катализаторов, размещаемых на подложке. Промежуточный слой может быть выполнен из любого материала, широко используемого в качестве подложки катализатора. Промежуточный слой может содержать оксид металла. Примеры оксидов металла, которые могут быть использованы, включают α - Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , оксид вольфрама, оксид магния, оксид ванадия, оксид хрома, оксид марганца, оксид железа, оксид никеля, оксид кобальта, оксид меди, оксид цинка, оксид молибдена, оксид олова, оксид кальция, оксид алюминия, оксид(ы) ряда лантаноидов, цеолит(ы) и комбинации указанных веществ. Промежуточный слой может выполнять функцию каталитически активного слоя без нанесения на него какого-либо дополнительного каталитически активного материала. Промежуточный слой может быть использован в комбинации с каталитически активным слоем. Катализатор может быть смешан с промежуточным слоем. Промежуточный

слой также может быть выполнен из двух или более подслоев различного состава. Промежуточный слой может иметь толщину, составляющую менее половины среднего размера пор пористой подложки. Толщина промежуточного слоя может находиться в пределах от примерно 0,5 до примерно 100 мкм, а в одном примере реализации от примерно 1 до примерно 50 мкм. Промежуточный слой может быть кристаллическим или аморфным. Промежуточный слой может иметь удельную площадь поверхности по БЭТ, составляющую по меньшей мере примерно 1 м²/г.

Катализатор может быть нанесен на промежуточный слой. В другом варианте катализатор может быть нанесен одновременно с промежуточным слоем. Слой катализатора может быть равномерно диспергирован на промежуточный слой. Термины, указывающие на то, что слой катализатора "диспергирован на" или "нанесен на" промежуточный слой, включают в себя общепринятую интерпретацию, заключающуюся в том, что микроскопические частицы катализатора диспергированы: на поверхности слоя подложки (т.е., промежуточного слоя), в щелях слоя подложки, и в открытых порах слоя подложки.

Катализатор может быть выполнен в виде слоя в измельченной твердой фазе, который может быть ранжирован по составу или ранжирован с использованием теплопроводного инертного материала. Теплопроводный инертный материал может быть перемешан с активным катализатором. Примеры теплопроводных инертных материалов, которые могут быть использованы, включают алмазную пыль, карбид кремния, алюминий, оксид алюминия (III), медь, графит и т.п. Фракция слоя катализатора может составлять от примерно 100% по весу активного катализатора до менее примерно 50% по весу активного катализатора. Фракция слоя катализатора может составлять от примерно 10% до примерно 90% по весу активного катализатора, а в одном из примеров реализации составляет от примерно 25% до примерно 75% по весу. В другом примере реализации теплопроводный инертный материал может быть размещен в центре катализатора или внутри частиц катализатора. Активный катализатор может

быть нанесен снаружи, изнутри или переменнo с композитной структурой, содержащей теплопроводный инертный материал. Полученная композитная структура катализатора может иметь эффективную теплопроводность при ее размещении в рабочем микроканале или канале сгорания, составляющую по меньшей мере примерно $0,3 \text{ Вт(м-К)}$, в одном из примеров реализации по меньшей мере примерно 1 Вт(м-К) , и в одном из примеров реализации по меньшей мере примерно 2 Вт(м-К) .

Слой катализатора может быть лишь местно ранжированным внутри рабочего микроканала. Например, рабочий микроканал может содержать слой катализатора с первой реакционной зоной и второй реакционной зоной. Верхняя и нижняя часть (или передняя и задняя часть) слоя катализатора могут быть ранжированными по составу, причем более или менее активный катализатор используют во всей первой или второй реакционной зоне или в части указанных зон. Состав, восстановленный в одной реакционной зоне, может вырабатывать меньше тепла на единицу объема, и соответственно, уменьшать участок перегрева и снижать вероятность формирования нежелательных побочных продуктов, таких как метан в реакции Фишера-Тропша. Катализатор может быть ранжирован с инертным материалом в первой и/или второй реакционной зоне, полностью или частично. Первая реакционная зона может содержать первый состав катализатора или инертного материала, а вторая реакционная зона может содержать второй состав катализатора или инертного материала.

На различных осевых участках рабочих микроканалов могут быть использованы частицы различных размеров с целью обеспечения ранжированных слоев катализатора. Например, в первой реакционной зоне могут быть использованы крайне мелкие частицы, а во второй реакционной зоне могут быть использованы более крупные частицы. Средний диаметр частиц может быть меньше половины высоты или зазора рабочих микроканалов. Крайне мелкие частицы могут иметь диаметр менее четвертой части высоты или зазора рабочего микроканала. Использование более крупных частиц может привести к уменьшению падения давления на

единицу длины рабочих микроканалов, а также может снизить эффективность катализатора. При использовании более крупных частиц эффективная теплопроводность слоя катализатора может быть меньше. Более мелкие частицы могут быть использованы на участках, на которых необходима улучшенная теплопередача на всем слое катализатора или, в другом варианте, могут быть использованы более крупные частицы с целью снижения общей скорости выработки тепла.

Относительно короткое время контакта, высокая селективность по требуемому продукту, и относительно низкая скорость деактивации катализатора могут быть достигнуты путем ограничения пути диффузии, требуемого для катализатора. Вышеуказанная цель может быть достигнута в случае, если катализатор выполнен в виде тонкого слоя на сооруженной подложке, такой как металлическая пена, или на стенке рабочего микроканала. Указанная конфигурация может обеспечивать повышенную объемную скорость. Тонкий слой катализатора может быть выполнен посредством химического осаждения из газовой фазы. Указанный тонкий слой может иметь толщину до примерно 1 мкм, в одном из примеров реализации в пределах от примерно 0,1 до примерно 1 мкм, в одном из примеров реализации в пределах от примерно 0,1 до примерно 0,5 мкм, и в одном из примеров реализации примерно 0,25 мкм. Указанные тонкие слои могут уменьшать время нахождения реагентов внутри структуры активного катализатора путем уменьшения диффузионного пути. Данное решение может позволить уменьшить время нахождения реагентов в активной части катализатора. Результат использования указанного решения может заключаться в получении повышенной селективности по продукту и снижении образования нежелательных побочных продуктов. Преимущество указанного вида размещения катализатора может заключаться в том, что в отличие от стандартных катализаторов, в которых активная часть катализатора может быть связана с инертным связующим, обладающим низкой теплопроводностью, пленка активного катализатора может находиться в непосредственной связи с сооруженной конструкцией или со стенкой рабочего микроканала. Данное решение может позволить в полной

мере использовать высокую скорость теплопередачи, достижимую в микроканальном реакторе, и обеспечить точное управление температурой. Указанное решение может обеспечить возможность работы при повышенной температуре (повышение скорости кинетического процесса) без способствования образованию нежелательных побочных продуктов, соответственно обеспечивая более высокую продуктивность и выход продукта, а также продлевая срок работы катализатора.

Конфигурация микроканального реактора 110 может быть специально подобрана для обеспечения соответствия кинетической природе реакции. На участке поблизости от входа или верхней части первой реакционной зоны рабочего микроканала, высота или зазор микроканала может быть меньше по сравнению со второй реакционной зоной поблизости от выхода или нижней части рабочего микроканала. В другом варианте реакционные зоны могут быть меньше половины длины рабочего микроканала. Например, первая высота или зазор рабочего микроканала может быть использована на протяжении первых 25%, 50%, 75% или 90% длины рабочего микроканала для первой реакционной зоны, а во второй реакционной зоне, расположенной ниже по потоку относительно первой реакционной зоны, может быть использована большая вторая высота или зазор. Указанная конфигурация может быть пригодной для осуществления реакций Фишера-Тропша. Могут быть использованы и другие варианты ранжирования высоты или зазора рабочего микроканала. Например, первая высота или зазор рабочего микроканала может быть использована поблизости от входа в микроканал с обеспечением первой реакционной зоны, вторая высота или зазор, расположенная ниже по потоку относительно первой реакционной зоны, может быть использована с обеспечением второй реакционной зоны, а третья высота или зазор может быть использована с обеспечением третьей реакционной зоны поблизости от выхода из микроканала. Первая и третья высоты или зазоры могут быть одинаковыми или различными. Первая и вторая высоты или зазоры могут быть больше или меньше второй высоты или зазора. Третья высота или зазор может быть меньше или больше второй высоты или зазора. Вторая

высота или зазор может быть меньше или больше третьей высоты или зазора.

Катализатор может быть регенерирован путем пропускания регенерирующего флюида по каналу сгорания рабочего микроканала в контакте с катализатором. Регенерирующий флюид может содержать водород или разбавленный поток водорода. Разбавитель может содержать азот, аргон, гелий, метан, углекислый газ, водный пар или смесь двух или более указанных веществ. Температура регенерирующего флюида может находиться в пределах от примерно 50 до примерно 400°C, а в одном из примеров реализации от примерно 200 до примерно 350°C. Давление в каналах в ходе указанного этапа регенерации может находиться в пределах от примерно 1 до примерно 40 атмосфер, в одном из примеров реализации от примерно 1 до примерно 20 атмосфер, и в одном из примеров реализации от примерно 1 до примерно 5 атмосфер. Время нахождения регенерирующего флюида в каналах может находиться в пределах от примерно 0,01 до примерно 1000 с, а в одном из примеров реализации от примерно 0,1 с до примерно 100 с.

Катализатор может быть регенерирован путем увеличения молярного соотношения H_2 и CO в смеси реагентов до по меньшей мере примерно 2,5 :1, или по меньшей мере примерно 3:1, и пропускания полученного скорректированного подаваемого состава по рабочим микроканалам в контакте с катализатором при температуре в пределах от примерно 150°C до примерно 300°C, или в пределах от примерно 180°C до примерно 250°C, в течение промежутка времени от примерно 0,1 до примерно 100 часов, или, в одном из примеров реализации, от примерно 0,5 до примерно 20 часов, для обеспечения регенерированного катализатора. Состав подаваемой смеси может быть изменен путем прекращения тока всех подаваемых газов, за исключением водорода, и пропускания водорода по рабочим микроканалам в контакте с катализатором. Ток H_2 может быть увеличен с целью обеспечения времени контакта, идентичного времени контакта, используемому для состава реагентов, содержащего H_2 и CO .

Измененный состав подаваемой смеси может содержать H_2 и может отличаться отсутствием содержания CO . После завершения регенерации катализатора, процесс Фишера-Тропша может быть продолжен путем обеспечения контакта регенерированного катализатора с исходным составом реагентов, содержащим H_2 и CO . Катализатор может быть регенерирован путем удаления парафина и других углеводородов из катализатора (обычно путем удаления посредством H_2), окисления катализатора воздухом или другим газом, содержащим O_2 , при повышенной температуре, повторного восстановления катализатора и последующей активации катализатора.

Пример 1

Предшественник катализатора изготавливают с использованием следующих реагентов:

	Поставщик	Код	Чистота
Гексагидрат нитрата кобальта	Sigma-Aldrich	230375	98%
Гидроксид тетраамминплатины	Alfa Aesar	38201-97-7	9,3 % Pt вес/вес
Диоксид кремния (SG432)	Grace Davison	(180-300мкм)	
Моногидрат лимонной кислоты (CA)	Sigma Aldrich	C1909	Реагент осч
Рениевая кислота	Sigma Aldrich	70% по весу, водный раствор	99,99%

Получение подложки

100 г 16% модифицированного TiO_2 диоксида кремния (процентное значение по весу подложки катализатора) получают из:

Диоксид кремния (180-300мкм)	84 г
Моногидрат лимонной кислоты	25 г
Раствор бис(аммонийлактато)дигидроксида	118 г (97 мл)

титана (IV) (TALH)	
Примерный объем раствора	130-135 мл

Чистый материал подложки катализатора из диоксида кремния высушивают при 100 °С в течение 2 часов и позволяют остыть до комнатной температуры перед пропиткой. 25 г лимонной кислоты растворяют в минимальном объеме воды при 40-45°С, и охлаждают до температуры ниже 30°С. Раствор лимонной кислоты затем добавляют к 118 г (97 мл) раствора бис(аммонийлактато)дигидроксида титана (IV) (TALH) и доводят до требуемого объема пропитки, составляющего примерно 130-135 мл, путем добавления воды. Требуемое количество диоксида кремния (84 г, вес определен после высушивания) пропитывают путем напыления полученного пропиточного раствора лимонной кислоты и TALH.

Затем проводят высушивание в условиях 2°С/100°С/5 ч (скорость роста температуры / температура / время выдержки), а кальцинирование проводят в условиях 2°С/250°С/5 ч (скорость роста температуры / температура / время выдержки). Выход модифицированной подложки катализатора после высушивания и кальцинирования составляет примерно 120 г. Модифицированная подложка катализатора имеет темно-коричневый цвет.

Получение первого раствора для пропитки

25 г гексагидрата нитрата кобальта (Sigma Aldrich, чистота 98%) растворяют в воде, а затем раствор нагревают до 40-45°С до полного растворения соли. Для получения чистого раствора используют минимальный объем воды. 0,048 г рениевой кислоты (Sigma Aldrich, 70% (по весу) водный раствор, чистота 99,99 %) добавляют к раствору нитрата кобальта и перемешивают. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры (менее 30°С) и доводят до 19 мл путем добавления воды.

Пропитка - этап 1

Первую пропитку модифицированной подложки катализатора

осуществляют путем использования 19 мл раствора нитрата кобальта и рениевой кислоты для пропитки 20 г модифицированной подложки катализатора. Полученную модифицированную подложку катализатора затем высушивают при температуре, повышаемой со скоростью 2°С/мин до 100°С. Температуру в 100°С поддерживают в течение 5 часов. Модифицированную подложку катализатора затем кальцинируют путем повышения температуры до 200°С со скоростью 2°С/мин, и поддержания температуры в 200°С в течение 3 часов, после чего температуру вновь повышают до 250°С со скоростью 2°С/мин, и температуру в 250°С поддерживают в течение 1 часа.

Получение раствора для пропитки для этапов 2-4

12 г моногидрата лимонной кислоты (Sigma Aldrich, реагент осч) растворяют в воде. К чистому раствору добавляют 81,4 г гексагидрата нитрата кобальта (Sigma Aldrich, чистота 98%), а затем раствор нагревают до 40-45°С до полного растворения соли. Для получения чистого раствора используют минимальный объем воды. 0,14 г рениевой кислоты (Sigma Aldrich, 70% (по весу) водный раствор, чистота 99,99 %) добавляют к раствору нитрата кобальта и лимонной кислоты, и перемешивают. Полученный исходный раствор охлаждают до комнатной температуры (менее 30°С) и доводят до 66-67 мл путем добавления воды.

Пропитка - этапы 2-4

Второй этап пропитки осуществляют путем использования примерно 22 мл исходного раствора для пропитки модифицированной подложки катализатора, полученной на первом этапе пропитки (27,20 г). Полученную модифицированную подложку катализатора затем высушивают при температуре, повышаемой со скоростью 2°С/мин до 100°С. Температуру в 100°С поддерживают в течение 5 часов. Модифицированную подложку катализатора затем кальцинируют путем повышения температуры до 250°С со скоростью 2°С/мин, и поддержания температуры в 250°С в течение 3 часов.

Третий этап пропитки осуществляют путем использования примерно 22 мл исходного раствора для пропитки модифицированной подложки катализатора, полученной на втором этапе пропитки (34,40 г). Модифицированную подложку катализатора затем высушивают при температуре, повышаемой со скоростью 2°C/мин до 100°C. Температуру в 100°C поддерживают в течение 5 часов. Модифицированную подложку катализатора затем кальцинируют путем повышения температуры до 250°C со скоростью 2°C/мин, и поддержания температуры в 250°C в течение 3 часов.

Четвертый этап пропитки осуществляют путем использования примерно 22 мл исходного раствора для пропитки модифицированной подложки катализатора, полученной на третьем этапе пропитки (41,60 г). Модифицированную подложку катализатора затем высушивают при температуре, повышаемой со скоростью 2°C/мин до 100°C. Температуру в 100°C поддерживают в течение 5 часов. Модифицированную подложку катализатора затем кальцинируют путем повышения температуры до 250°C со скоростью 2°C/мин, и поддержания температуры в 250°C в течение 3 часов.

Результаты четырех этапов пропитки суммированы в таблице 1. ООобщее значение в таблице 1 относится лишь к общему значению для этапов 2-4.

Таблица 1

Этап	Вес подложки (г)	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (г) (чистота 98%)	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (г)	Co ₃ O ₄ (г)	Co (г)	Лимонная кислота (г)	Рениевая кислота (г)	% Re (г)	H ₂ O (мл)	Объем раствора (мл)	Масса (г)	% Co
1	20	24,49	24	6,62	4,86	0,00	0,0480	0,05	мин.	19	26,6	18,2
2	27,2	27,14	26,6	7,33	5,38	3,84	0,0480	0,05	мин.	22	34,5	29,7
3	34,4	27,14	26,6	7,33	5,38	3,84	0,0480	0,05	мин.	22	41,7	37,4
4	41,6	27,14	26,6	7,33	5,38	3,84	0,0480	0,05	мин.	22	48,9	42,9
Общ. 2-4		81,43				11,52	0,14	0,20		66,38		

Добавление промотора - 5 этап пропитки

Затем осуществляют этап добавления промотора с использованием 20 г предшественника катализатора, полученного в результате четырех этапов пропитки. 0,06 г гидроксида тетраамминплатины (Alfa Aesar, 9,3 % Pt вес/вес) добавляют к 9 мл воды с целью получения разбавленного раствора, а указанный раствор используют для дальнейшей пропитки предшественника катализатора. После пропитки катализатор затем высушивают при температуре, повышаемой со скоростью 2°C/мин до 100°C. Температуру в 100°C поддерживают в течение 5 часов. Катализатор затем кальцинируют путем повышения температуры до 250°C со скоростью 2°C/мин, и поддержания температуры в 250°C в течение 3 часов. Полученный катализатор содержит 0,03 % Pt.

Пример 2

Катализатор из примера 1 используют в ряде реакций Фишера-Тропша, осуществляемых в микроканальном реакторе с использованием в качестве реагента свежего синтез-газа или смеси синтез-газа и остаточного газа. На фиг. 13 показана технологическая схема применяемого процесса. Результаты приведены в таблице 2. Данные в таблице 2 получены на основе использования одного микроканального реактора. Угарный газ (CO), водород (H₂) и азот (N₂) в реактор доставляют отдельно с использованием калиброванных регуляторов массового расхода, в результате чего поток каждого газа может быть независимо изменен с целью моделирования различных конфигураций процесса, таких как единичный этап использования реактора с циклом повторного использования. Температурой реакции управляют посредством горячего масла, текущего в параллельном направлении в двух соседних микроканалах, не находящихся в жидкостной связи с реакционной камерой. Продукты реакции и непрореагировавший газ разделяют на потоки конденсата и пара посредством трех последовательных сепараторов с теплообменниками между этапами, причем каждый сосуд сепаратора поддерживают при последовательно более низкой температуре. В конце

цепи сепараторов, остаточный газ (продукты реакции в газовой фазе и непрореагировавший подаваемый газ) выходит из системы через клапан регулирования давления, установленный для управления давлением на входе в реактор.

Рабочие показатели реакции определяют путем оценки выходного потока; сухой состав остаточного газа анализируют при помощи газового микрохроматографа Agilent 3000A, а выходной поток измеряют при помощи газомера. Выходной поток любого вида вычисляют путем умножения молярного процента на общий поток газа, и стандартизируют значение относительно стандартных условий, использованных при калибровке регулятора массового расхода. Рабочие показатели реактора оценивают на основе конверсии CO и селективности по метану (а также других видов углеводородов, вплоть до C₈). Количество конвертированного CO определяют путем вычитания потока CO на выходе из калиброванного потока на входе. Процентное значение конверсии вычисляют путем деления количества конвертированного CO на количество CO, доставленное к входу в реактор. Селективность по метану (C₁) вычисляют путем деления количества выработанного метана на количество конвертированного CO.

Аббревиатуры

Ток CO в реактор: CO_{in}

Молярный процент видов в остаточном газе, измеренный ГМХ: [вид], например, [CO]

Общий выходной ток остаточного газа: flow_{out}

CO_{in} установлен посредством калиброванного PMP

$$CO_{out} = [CO] \times flow_{out}$$

$$\text{Конверсия CO} = 100\% \times (CO_{in} - CO_{out})/CO_{in}$$

$$C1 \text{ селективность} = 100\% \times flow_{out} \times [C1]/(CO_{in} - CO_{out})$$

Конденсат продуктов реакции ФТ собирают из трех сепараторов, взвешивают с целью определения производительности, и по отдельности анализируют посредством газового хроматографа Agilent 7890 с использованием способов, полученных из ASTM D2887. Данные ГХ пропорционально комбинируют на основе производительности каждой фазы для получения полного распределения углеродных чисел, приведенного в соответствующем документе.

Таблица 2

Данные за длительный период времени

	Один проход	1 этап с перераб.	Один проход	1 этап с перераб.								
											**	**
Пределы TOS - Начало)	4,2	30,0	51,0	68,4	109,9	145,1	186,9	227,1	242,2	291,8	311,1	
- Конец	20,5	46,7	60,4	107,4	142,3	182,4	224,6	236,4	285,3	310,6	320,2	
Продолжительность (сутки)	16,3	16,7	9,4	39,0	32,4	37,2	37,6	9,3	43,0	18,8	9,1	
Дней после регенерации	-	-	11,5	58,5	93,4	133,5	175,7	187,5	236,4	261,7	271,3	
Температура (С)	205,6	205,0	199,0	201,0	203,5	208,0	209,5	202,0	205,0	224,9	217,0	
Давление (фунт/кв.дюйм)	350,0	350,0	350,0	350,0	420,0	350,0	350,0	419,4	420,0	350,0	350,0	
Давление (фунт/кв.дюйм)	43,6	34,0	39,2	36,7	35,1	34,1	35,2	22,6	22,8	29,4	19,9	
Часовая объемная скорость газа	15652	11249	13846	11612	12856	11613	11612	9000	9000	11612	8001	
Производительность CO (м ³ /м ³ /ч)	3165	1949	2780	1971	2239	2275	2002	1748	1730	2099	1473	
Производительность C5+ (r/r/ч)	1,53	0,97	1,36	0,99	1,11	1,13	0,98	0,88	0,86	0,88	0,68	
Вводимые инертные вещества	16,50	35,00	16,50	35,00	35,00	27,00	35,00	28,00	28,00	28,00	28,00	
Исходный H ₂ /CO	2,00	1,85	2,00	1,85	1,85	1,79	1,85	1,79	1,79	1,79	1,79	
Остаточный H ₂ /CO	1,73	1,05	1,70	1,12	1,08	0,90	1,02	0,88	0,74	0,72	0,64	
Выход реактора H ₂ O/H ₂	1,54	3,00	1,52	2,60	2,97	3,31	3,02	3,43	3,97	6,15	7,80	
Выход реактора H ₂ O ПД	7,49	6,04	7,56	5,82	7,33	7,31	5,98	9,02	9,02	6,43	6,94	
Конверсия CO (за 1 проход)*	72,64%	75,96%	72,12%	74,42%	76,35%	74,86%	75,60%	75,26%	74,46%	82,05%	83,55%	
CO ₂ Селективность	0,22%	0,33%	0,17%	0,24%	0,26%	0,31%	0,32%	0,22%	0,30%	1,58%	1,21%	
C ₁ Селективность	8,02%	6,32%	7,19%	5,95%	6,22%	6,30%	7,28%	5,24%	5,81%	14,43%	10,04%	
C ₂ Селективность	0,67%	0,55%	0,61%	0,49%	0,53%	0,61%	0,67%	0,51%	0,51%	0,51%	0,51%	
C ₃ Селективность	1,96%	1,73%	2,06%	1,66%	1,75%	1,85%	1,86%	1,91%	1,91%	1,91%	1,91%	
C ₄ Селективность	2,33%	2,00%	2,27%	1,95%	2,03%	2,11%	2,30%	2,11%	2,11%	2,11%	2,11%	
C ⁵⁺ Селективность (по разности)	86,81%	89,07%	87,70%	89,71%	89,21%	88,83%	87,57%	90,02%	89,16%	75,37%	82,43%	
C ⁵⁺ Селективность (по Mat Bal)		88,72%		89,48%	89,17%	88,46%	87,16%					
Альфа		0,915		0,930	0,921	0,915	0,898					
Скорость деактивации (%/сут)		-0,092%		-0,097%	-0,063%	-0,072%	-0,080%	-0,119%	-0,075%	-0,076%	-0,117%	

*Моделированный одноэтапный процесс с составом переработанного газа на основе 74% за проход, 91-92% общей (свежая смесь) конверсии CO

** Два последних столбца - моделированный одноэтапный процесс с составом переработанного газа на основе 80% за проход, 95% общей (свежая смесь) конверсии CO

Несмотря на то, что изобретение описано со ссылкой на различные примеры реализации, следует понимать, что различные модификации изобретения будут очевидны специалисту при ознакомлении с настоящей заявкой. Соответственно, следует понимать, что раскрытое в настоящей заявке изобретение включает в себя все подобные модификации, которые могут входить в рамки объема сопутствующей формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осуществления реакции Фишера-Тропша, включающий: протекание смеси реагентов в микроканальном реакторе в контакте с катализатором с целью образования по меньшей мере одного углеводородного продукта с более высоким молекулярным весом;

причем катализатор получен из предшественника катализатора, содержащего кобальт, и поверхностно-модифицированной подложки, обработанной диоксидом кремния, диоксидом титана, диоксидом циркония, оксидом магния, оксидом хрома (III), оксидом алюминия (III) или смесью двух или более указанных соединений;

причем продукт также содержит остаточный газ, а по меньшей мере часть остаточного газа отделяют от углеводородного продукта с более высоким молекулярным весом и смешивают со свежим синтез-газом для получения смеси реагентов, причем объемное соотношение свежего синтез-газа и остаточного газа находится в пределах от примерно 1:1 до примерно 10:1 или от примерно 1:1 до примерно 8:1, или от примерно 1:1 до примерно 6:1, или от примерно 1:1 до примерно 4:1, или от примерно 3:2 до примерно 7:3, или примерно 2:1;

смесь реагентов содержит H_2 и CO, причем молярное соотношение H_2 и CO в смеси реагентов, основанное на концентрации CO в свежем синтез-газе, находится в пределах от примерно 1,4:1 до примерно 2,1:1 или от примерно 1,5:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,6:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,7:1 до примерно 9:1;

причем конверсия CO из свежего синтез-газа в смеси реагентов составляет по меньшей мере примерно 70% или по меньшей мере примерно 75%, или по меньшей мере примерно 80%, или по меньшей мере примерно 85%, или по меньшей мере примерно 90%, или по меньшей мере примерно 91%, или по меньшей мере примерно 92%, или находится в пределах от примерно 88% до примерно 95%, или от примерно 90% до примерно 94%, или от примерно 91% до примерно 93%; и

селективность по метану в продукте находится в пределах от примерно 0,01 до 10% или от примерно 1% до примерно 10% или от примерно 1% до примерно 5%, или от примерно 3% до примерно 9%, или от примерно 4% до примерно 8%.

2. Способ по п. 1, в котором подложка содержит оксид тугоплавкого металла, карбид, углерод, нитрид или смесь двух или более указанных веществ.

3. Способ по п. 1, в котором подложка содержит оксид алюминия (III), диоксид циркония, диоксид кремния, диоксид титана или смесь двух или более указанных соединений.

4. Способ по п. 1, в котором подложка содержит диоксид кремния и обработана диоксидом титана, причем подложка содержит по меньшей мере 11% по весу TiO_2 или от примерно 11% до примерно 30% по весу TiO_2 или от примерно 15 до примерно 17% по весу TiO_2 , или примерно 16% по весу TiO_2 .

5. Способ по п. 1, в котором поверхность поверхностно-модифицированной подложки выполнена аморфной.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором предшественник катализатора содержит оксид кобальта.

7. Способ по п. 6, в котором оксид кобальта содержит Co_3O_4 .

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором поверхность поверхностно-модифицированной подложки выполнена таким образом, что для нейтрализации требуется по меньшей мере примерно 0,2 мкмоль NH_3 на квадратный метр.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором подложка предшественника катализатора обладает значением интенсивности полосы преобразования Фурье в инфракрасной области при примерно $950:980\text{ см}^{-1}$ по меньшей мере примерно 1,2.

10. Способ по п. 7, в котором Co_3O_4 обеспечен в виде твердых частиц, причем числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 составляет менее примерно 12 нм согласно данным рентгенодифракционного анализа.

11. Способ по п. 10, в котором значение с логнормального гранулометрического состава Co_3O_4 меньше или равно примерно 0,31.

12. Способ по п. 10, в котором значение D логнормального гранулометрического состава Co_3O_4 больше или равно примерно 19.

13. Способ по п. 7, в котором числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 находится в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм.

14. Способ по п. 7, в котором предшественник катализатора также содержит благородный металл.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, находящийся в тепловой связи с теплообменником, причем катализатор расположен в рабочем микроканале.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах, а каждый теплообменный канал находится в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, по меньшей мере один патрубок для внесения смеси реагентов в рабочие микроканалы, по меньшей мере один патрубок для отвода продукта из рабочих микроканалов, по меньшей мере один патрубок для внесения теплообменной жидкости в теплообменные каналы, и по меньшей мере один патрубок для отвода теплообменной жидкости из теплообменных каналов.

18. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором множество микроканальных реакторов расположены в сосуде, причем каждый микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах, каждый теплообменный канал находится в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, а сосуд снабжен патрубком для внесения смеси реагентов в рабочие микроканалы, патрубком для отвода продукта из рабочих микроканалов, патрубком для внесения теплообменной жидкости в теплообменные каналы, и патрубком для отвода теплообменной жидкости из теплообменных каналов.

19. Способ по п. 18, в котором сосуд содержит от 1 до примерно 1000 микроканальных реакторов.

20. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем рабочий микроканал имеет внутренний размер (ширину или высоту) до примерно 10 мм.

21. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем рабочий микроканал имеет длину до примерно 10 м.

22. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменный канал, причем рабочий микроканал и теплообменный канал выполнены из материала, содержащего: алюминий; титан; никель; медь; сплав любых указанных металлов; сталь; монель; инконель; латунь; кварц; кремний или комбинацию двух или более указанных материалов.

23. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем флюид, текущий по рабочему микроканалу, соприкасается с деталями поверхности с образованием нарушающего потока флюида.

24. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменный канал, причем теплообменный канал содержит микроканал.

25. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор обеспечен в измельченной твердой фазе.

26. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором микроканальный реактор содержит один или множество рабочих микроканалов, а катализатор нанесен в виде покрытия на внутренние стенки рабочих микроканалов или выращен на внутренних стенках рабочих микроканалов.

27. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на подложке, имеющей конфигурацию потока мимо катализатора, потока сквозь катализатор или змеевиковую конфигурацию.

28. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на подложке, имеющей конфигурацию пены, волокна, комка, ребра или комбинацию двух или более указанных конфигураций.

29. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на подложке, выполненной в виде ребристого агрегата, содержащего множество ребер.

30. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на рифленых вставках, причем рифленые вставки размещены в пазах внутри микроканального реактора.

31. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, а рабочий микроканал содержит по меньшей мере одну стенку теплопередачи, а удельная тепловая нагрузка для теплообмена внутри микроканального реактора находится в пределах от примерно 0,01 до примерно 500 Вт на см² площади поверхности по меньшей мере одной стенки теплопередачи.

32. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором давление в микроканальном реакторе составляет до примерно 50 атмосфер.

33. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура в микроканальном реакторе находится в пределах от примерно 150 до примерно 300°C.

34. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором время контакта внутри микроканального реактора составляет до примерно 2000 миллисекунд.

35. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом содержит один или множество углеводородов с температурой кипения по меньшей мере примерно 30°C при атмосферном давлении.

36. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом содержит один или множество углеводородов с температурой кипения выше примерно 175°C при атмосферном давлении.

37. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом содержит один или множество парафинов и/или один или множество олефинов, содержащих от 2 до примерно 200 атомов углерода, или от примерно 5 до примерно 150 атомов углерода.

38. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом содержит один или множество олефинов, один или множество нормальных парафинов, один или множество изопарафинов или смесь двух или более указанных веществ.

39. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом также обрабатывают путем разделения, разделения на фракции, гидрокрекинга, гидроизомеризации, депарафинизации или комбинации двух или более указанных процессов.

40. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический лифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом также обрабатывают с получением масла смазочной вязкости или среднестиллятного топлива.

41. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алифатический лифатический углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом также обрабатывают с получением топлива.

42. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем теплообменник содержит по меньшей мере один теплообменный канал, находящийся в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, причем по рабочему микроканалу ток флюида идет в одном направлении, а по теплообменному каналу ток флюида идет в направлении, параллельном или противоположном току флюида по рабочему микроканалу.

43. Способ по любому из пунктов 1-41, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем теплообменник содержит по меньшей мере один теплообменный канал, находящийся в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, причем по рабочему микроканалу ток флюида идет в одном направлении, а по теплообменному каналу ток флюида идет в направлении, поперечном току флюида по рабочему микроканалу.

44. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем по длине рабочего микроканала обеспечен специально подобранный теплообменный

профиль, а местное высвобождение тепла в результате реакции, осуществляемой в рабочем микроканале, соответствует охлаждению, обеспечиваемому теплообменником.

45. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор содержит ранжированный катализатор.

46. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором коэффициент показателя качества микроканального реактора составляет менее примерно 50%.

47. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем поверхностная скорость флюида, текущего по рабочему микроканалу, составляет по меньшей мере примерно 0,01 м/с.

48. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем объемная скорость флюида, текущего по рабочему микроканалу, составляет по меньшей мере примерно 1000 ч⁻¹.

49. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем падение давления флюида, текущего по рабочему микроканалу, составляет до примерно 10 атмосфер на метр.

50. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем число Рейнольдса тока флюида по рабочему микроканалу находится в пределах от примерно 10 до примерно 4000.

51. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов, причем рабочие микроканалы обеспечены путем размещения волнообразного элемента между планарными листами.

52. Способ по п. 51, в котором микроканальный реактор также содержит множество теплообменных каналов, находящихся в тепловой связи с рабочими микроканалами, причем теплообменные каналы обеспечены путем размещения волнообразного элемента между планарными листами.

53. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество пластин, расположенных в виде стопы, задающей множество слоев процесса Фишера-Тропша и множество теплообменных слоев, причем каждая пластина содержит периферический край, а периферический край каждой пластины приварен к периферическому краю следующей соседней пластины с целью обеспечения герметизации по периметру стопы.

54. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором скорость деактивации катализатора меньше потери примерно 0,2% конверсии CO в сутки.

55. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт содержит углеводородный продукт с более высоким молекулярным весом, H_2O и H_2 , причем парциальное давление H_2O в продукте находится в пределах от примерно 3 до примерно 10 бар, молярное соотношение H_2O/H_2 в продукте находится в пределах от примерно 1:1 до 5:1, а конверсия CO в смеси реагентов находится в пределах от примерно 65% до примерно 90%, или от примерно 70% до примерно 85%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ, С ИЗМЕНЕНИЯМИ ПО СТ. 34 РСТ

1. Способ осуществления реакции Фишера-Тропша, включающий:

протекание смеси реагентов, содержащей свежий синтез-газ и остаточный газ, в микроканальном реакторе в контакте с катализатором с целью образования продукта Фишера-Тропша, содержащего по меньшей мере один алифатический углеводородный продукт, содержащий 2 или более атомов углерода или 3 или более атомов углерода, или 4 или более атомов углерода, или 5 или более атомов углерода, или 6 или более атомов углерода;

причем катализатор получен путем восстановления предшественника катализатора, содержащего кобальт или оксид кобальта на поверхностно-модифицированной подложке, причем поверхность подложки обрабатывают диоксидом титана, диоксидом циркония, оксидом магния, оксидом хрома (III), оксидом алюминия (III) или смесью двух или более указанных соединений с целью образования поверхностно-модифицированной подложки;

причем продукт Фишера-Тропша также содержит остаточный газ, содержащий газообразный продукт, содержащий CO и H₂, а по меньшей мере часть остаточного газа отделяют от продукта Фишера-Тропша и смешивают со свежим синтез-газом для получения смеси реагентов, причем объемное соотношение свежего синтез-газа и остаточного газа находится в пределах от примерно 1:1 до примерно 10:1 или от примерно 1:1 до примерно 8:1, или от примерно 1:1 до примерно 6:1, или от примерно 1:1 до примерно 4:1, или от примерно 3:2 до примерно 7:3, или составляет примерно 2:1;

смесь реагентов содержит H₂ и CO, причем молярное соотношение H₂ и CO в смеси реагентов, основанное на концентрации CO в свежем синтез-газе, находится в пределах от примерно 1,4:1 до примерно 2,1:1 или от примерно 1,5:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,6:1 до примерно 2:1, или от примерно 1,7:1 до примерно 1,9:1;

конверсия CO на основе CO в свежем синтез-газе в смеси реагентов составляет по меньшей мере примерно 80% или по меньшей мере примерно 85%, или по меньшей мере примерно 90%, или по меньшей мере примерно 91%, или по меньшей мере примерно 92%, или находится в пределах от примерно 88% до примерно 95%, или от примерно 90% до примерно 94%, или от примерно 91% до примерно 93%; и

селективность по метану в продукте Фишера-Тропша находится в пределах от примерно 0,01 до 10%, или от примерно 1% до примерно 10%, или от примерно 1% до примерно 5%, или от примерно 3% до примерно 9%, или от примерно 4% до примерно 8%.

2. Способ по п. 1, в котором подложка содержит оксид тугоплавкого металла, карбид, углерод, нитрид или смесь двух или более указанных веществ.

3. Способ по п. 1, в котором подложка содержит оксид алюминия (III), диоксид циркония, диоксид кремния, диоксид титана или смесь двух или более указанных соединений.

4. Способ по п. 1, в котором подложка содержит диоксид кремния, а диоксид титана дисперсно нанесен на подложку с образованием поверхностно-модифицированной подложки, причем поверхностно-модифицированная подложка содержит по меньшей мере примерно 11% по весу TiO_2 или от примерно 11% до примерно 30% по весу TiO_2 , или от примерно 15 до примерно 17% по весу TiO_2 , или примерно 16% по весу TiO_2 .

5. Способ по п. 1, в котором предшественник катализатора также содержит азотсодержащее органическое соединение, аммиак или карбоновую кислоту, или соль, или сложный эфир карбоновой кислоты.

6. Способ по п. 1, в котором поверхностно-модифицированная подложка выполнена путем нанесения на подложку из диоксида кремния покрытия из диоксида титана.

7. Способ по п. 1, в котором оксид кобальта содержит Co_3O_4 и/или CoO .

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором поверхностная кислотность поверхностно-модифицированной подложки такова, что для нейтрализации требуется по меньшей мере примерно 0,2 мкмоль NH_3 на квадратный метр, согласно результатам, полученным в результате термопрограммированной десорбции с использованием основания по Льюису.

9. Способ по п. 6, в котором поверхностно-модифицированная подложка предшественника катализатора содержит связи Si-OH и связи Ti-O-Si, и обладает значением интенсивности полосы преобразования Фурье в инфракрасной области при примерно 950:980 cm^{-1} по меньшей мере примерно 1,2.

10. Способ по п. 7, в котором Co_3O_4 обеспечен в виде твердых частиц, причем числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 составляет менее примерно 12 нм согласно данным рентгенодифракционного анализа.

11. Способ по п. 10, в котором значение с логнормального гранулометрического состава Co_3O_4 меньше или равно примерно 0,31, согласно данным рентгенодифракционного анализа.

12. Способ по п. 10, в котором значение D логнормального гранулометрического состава Co_3O_4 больше или равно примерно 19, согласно данным рентгенодифракционного анализа.

13. Способ по п. 7, в котором числовой средний диаметр частиц Co_3O_4 находится в пределах от примерно 8 до примерно 10 нм, согласно данным рентгенодифракционного анализа.

14. Способ по п. 7, в котором предшественник катализатора также содержит благородный металл.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, находящийся в тепловой связи с теплообменником, причем катализатор расположен в рабочем микроканале.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор расположен в рабочих микроканалах, а каждый теплообменный канал находится в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, по меньшей мере один патрубок для внесения смеси реагентов в рабочие микроканалы, по меньшей мере один патрубок для отвода продукта из рабочих микроканалов, по меньшей мере один патрубок для внесения теплообменной жидкости в теплообменные каналы, и по меньшей мере один патрубок для отвода теплообменной жидкости из теплообменных каналов.

18. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором множество микроканальных реакторов расположены в сосуде, причем каждый микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов и множество теплообменных каналов, причем катализатор

расположен в рабочих микроканалах, каждый теплообменный канал находится в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, а сосуд снабжен патрубком для внесения смеси реагентов в рабочие микроканалы, патрубком для отвода продукта из рабочих микроканалов, патрубком для внесения теплообменной жидкости в теплообменные каналы, и патрубком для отвода теплообменной жидкости из теплообменных каналов.

19. Способ по п. 18, в котором сосуд содержит от 1 до примерно 1000 микроканальных реакторов.

20. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем рабочий микроканал имеет внутренний размер (ширину или высоту) до примерно 10 мм.

21. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем рабочий микроканал имеет длину до примерно 10 м.

22. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменный канал, причем рабочий микроканал и теплообменный канал выполнены из материала, содержащего: алюминий; титан; никель; медь; сплав любых указанных металлов; сталь; монель; инконель; латунь; кварц; кремний или комбинацию двух или более указанных материалов.

23. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем флюид, текущий по рабочему микроканалу, соприкасается с деталями поверхности с образованием нарушающего потока флюида.

24. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменный канал, причем теплообменный канал содержит микроканал.

25. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор обеспечен в измельченной твердой фазе.

26. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором микроканальный реактор содержит один или множество рабочих микроканалов, а катализатор нанесен в виде покрытия на внутренние стенки рабочих микроканалов или выращен на внутренних стенках рабочих микроканалов.

27. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на подложке, имеющей конфигурацию потока мимо катализатора, потока сквозь катализатор или змеевиковую конфигурацию.

28. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на подложке, имеющей конфигурацию пены, волокна, комка, ребра или комбинацию двух или более указанных конфигураций.

29. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на подложке, выполненной в виде ребристого агрегата, содержащего множество ребер.

30. Способ по любому из пунктов 1-21, в котором катализатор размещен на рифленых вставках, причем рифленые вставки размещены в пазах внутри микроканального реактора.

31. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, а рабочий микроканал содержит по меньшей мере одну стенку теплопередачи, а удельная тепловая нагрузка для теплообмена внутри микроканального реактора находится в пределах от примерно 0,01 до примерно 500 Вт на см² площади поверхности по меньшей мере одной стенки теплопередачи.

32. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором давление в микроканальном реакторе составляет до примерно 50 атмосфер.

33. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура в микроканальном реакторе находится в пределах от примерно 150 до примерно 300°C.

34. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором время контакта внутри микроканального реактора составляет до примерно 2000 миллисекунд.

35. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша содержит один или множество углеводородов с температурой кипения по меньшей мере примерно 30°C при атмосферном давлении.

36. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша содержит один или множество углеводородов с температурой кипения выше примерно 175°C при атмосферном давлении.

37. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша содержит один или множество парафинов и/или один

или множество олефинов, содержащих от 2 до примерно 200 атомов углерода, или от примерно 5 до примерно 150 атомов углерода.

38. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша содержит один или множество олефинов, один или множество нормальных парафинов, один или множество изопарафинов или смесь двух или более указанных веществ.

39. Способ по любому из предыдущих п.п., в котором продукт Фишера-Тропша, полученный в микроканальном реакторе, подвергают гидрокрекингу.

40. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша, полученный в микроканальном реакторе, преобразуют в масло смазочной вязкости или среднестиллятное топливо.

41. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша, полученный в микроканальном реакторе, преобразуют в топливо.

42. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем теплообменник содержит по меньшей мере один теплообменный канал, находящийся в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, причем по рабочему микроканалу ток флюида идет в одном направлении, а по теплообменному каналу ток флюида идет в направлении, параллельном или противоположном току флюида по рабочему микроканалу.

43. Способ по любому из пунктов 1-41, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем

теплообменник содержит по меньшей мере один теплообменный канал, находящийся в тепловой связи с по меньшей мере одним рабочим микроканалом, причем по рабочему микроканалу ток флюида идет в одном направлении, а по теплообменному каналу ток флюида идет в направлении, поперечном току флюида по рабочему микроканалу.

44. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал и по меньшей мере один теплообменник, причем по длине рабочего микроканала обеспечен специально подобранный теплообменный профиль, а местное высвобождение тепла в результате реакции, осуществляемой в рабочем микроканале, соответствует охлаждению, обеспечиваемому теплообменником.

45. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор содержит ранжированный катализатор.

46. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором коэффициент показателя качества микроканального реактора составляет менее примерно 50%.

47. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем поверхностная скорость флюида, текущего по рабочему микроканалу, составляет по меньшей мере примерно 0,01 м/с.

48. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем объемная скорость флюида, текущего по рабочему микроканалу, составляет по меньшей мере примерно 1000 ч^{-1} .

49. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий

микроканал, причем падение давления флюида, текущего по рабочему микроканалу, составляет до примерно 10 атмосфер на метр.

50. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит по меньшей мере один рабочий микроканал, причем число Рейнольдса тока флюида по рабочему микроканалу находится в пределах от примерно 10 до примерно 4000.

51. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество рабочих микроканалов, причем рабочие микроканалы обеспечены путем размещения волнообразного элемента между планарными листами.

52. Способ по п. 51, в котором микроканальный реактор также содержит множество теплообменных каналов, находящихся в тепловой связи с рабочими микроканалами, причем теплообменные каналы обеспечены путем размещения волнообразного элемента между планарными листами.

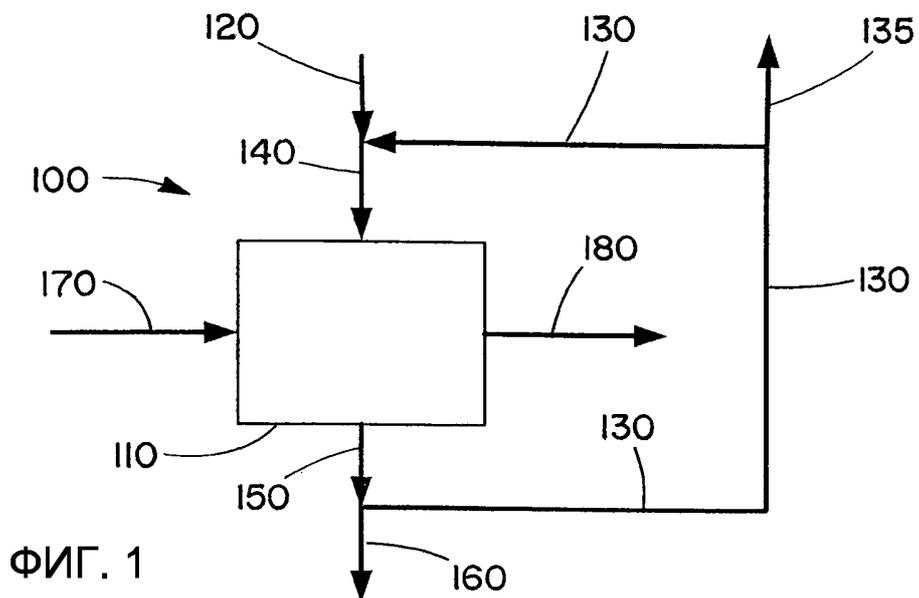
53. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором микроканальный реактор содержит множество пластин, расположенных в виде стопы, задающей множество слоев процесса Фишера-Тропша и множество теплообменных слоев, причем каждая пластина содержит периферический край, а периферический край каждой пластины приварен к периферическому краю следующей соседней пластины с целью обеспечения герметизации по периметру стопы.

54. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором скорость деактивации катализатора меньше потери примерно 0,2% конверсии CO в сутки.

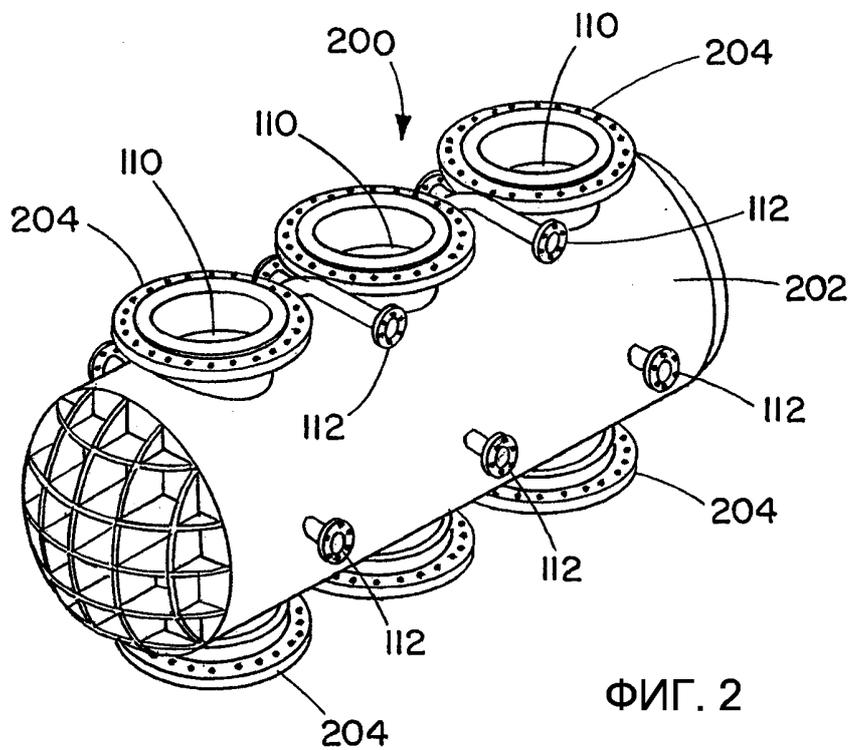
55. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором продукт Фишера-Тропша содержит алифатической углеводородный продукт, H₂O

и H_2 , причем парциальное давление H_2O в продукте находится в пределах от примерно 3 до примерно 10 бар, а молярное соотношение H_2O/H_2 в продукте находится в пределах от примерно 1:1 до примерно 5:1.

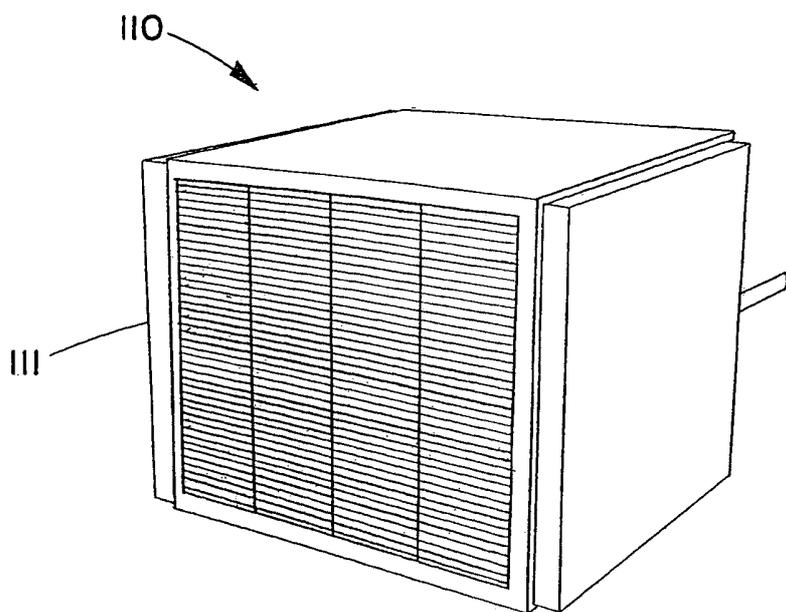
56. Способ по п. 1, в котором предшественник катализатора содержит от примерно 10 до примерно 60% по весу кобальта, или от примерно 35 до примерно 50% по весу кобальта, или от примерно 40 до примерно 44% по весу кобальта, или примерно 42% по весу кобальта на основании веса металла, выраженного в виде процентного значения общего веса предшественника катализатора.



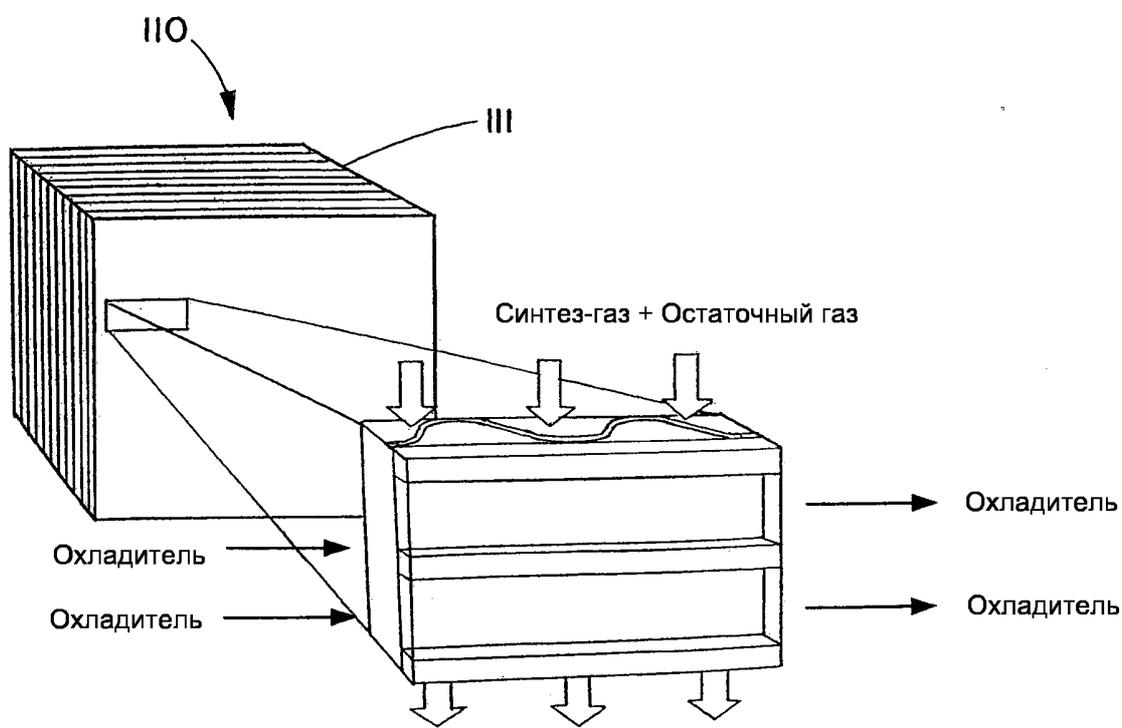
ФИГ. 1



ФИГ. 2

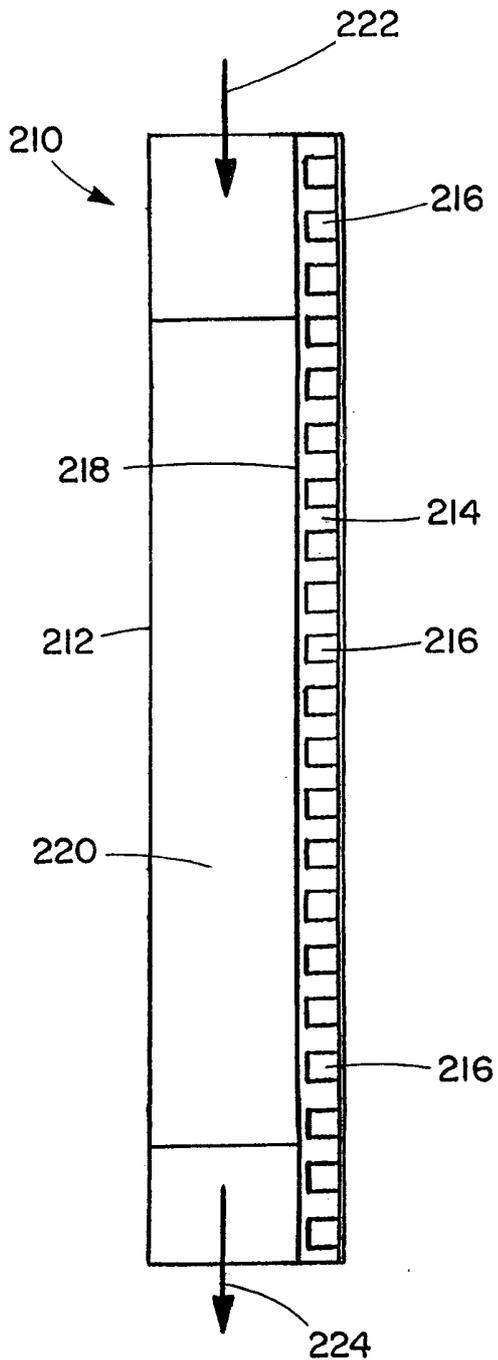


ФИГ. 3

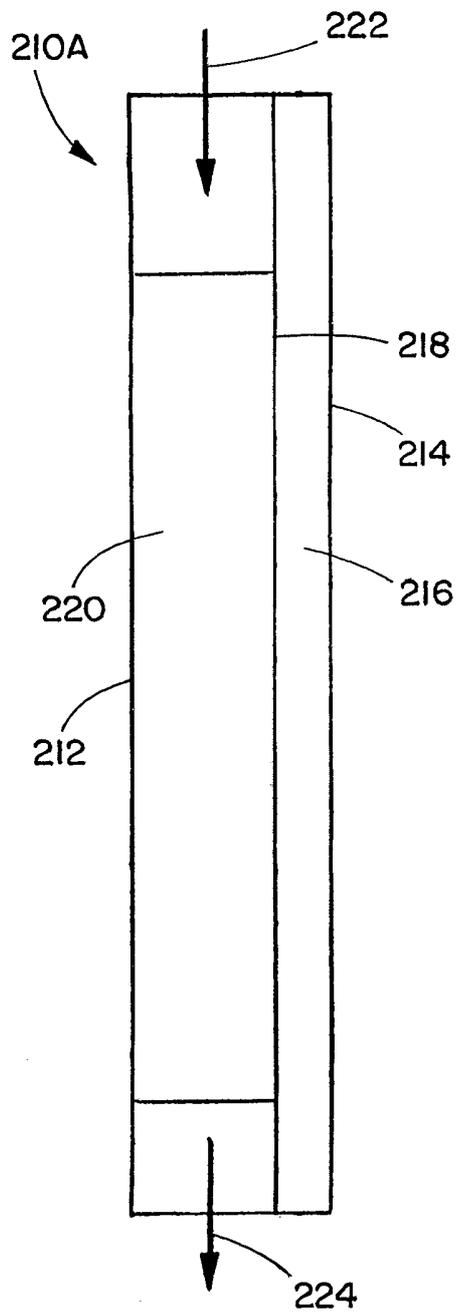


ФИГ. 4

Продукты Фишера-Тропша

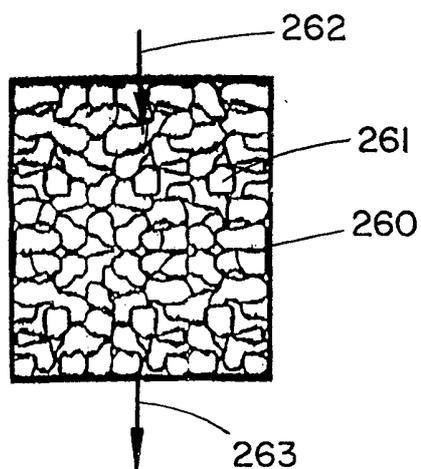


ФИГ. 5

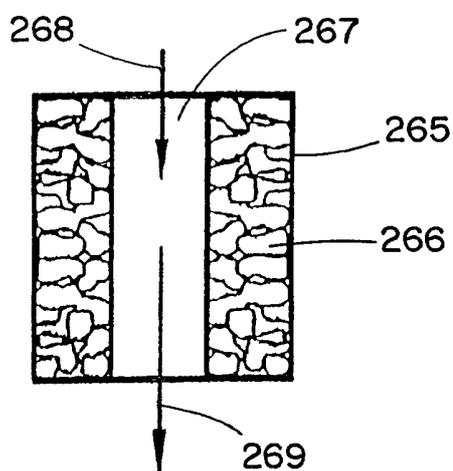


ФИГ. 6

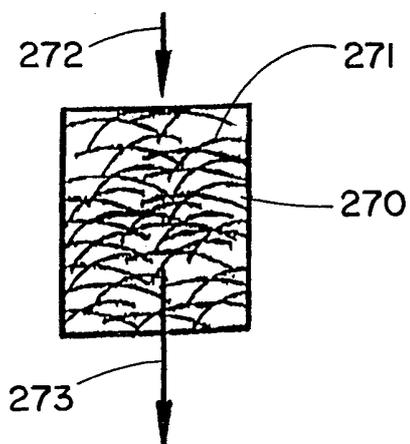
4 / 7



ФИГ. 7

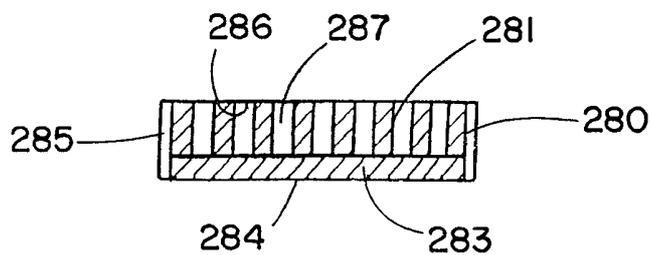


ФИГ. 8

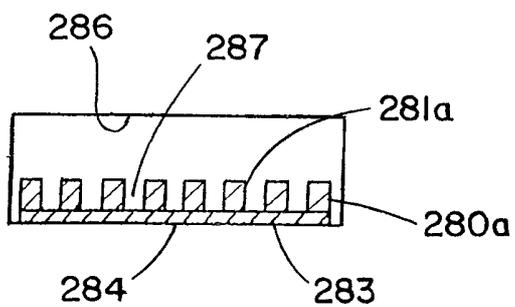


ФИГ. 9

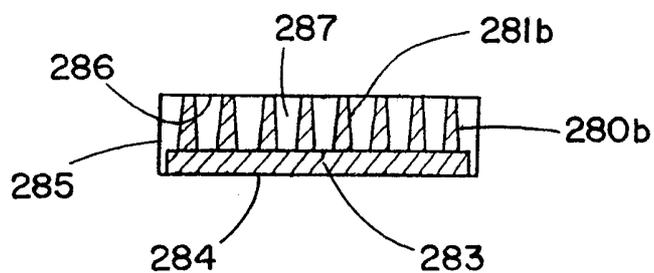
5 / 7



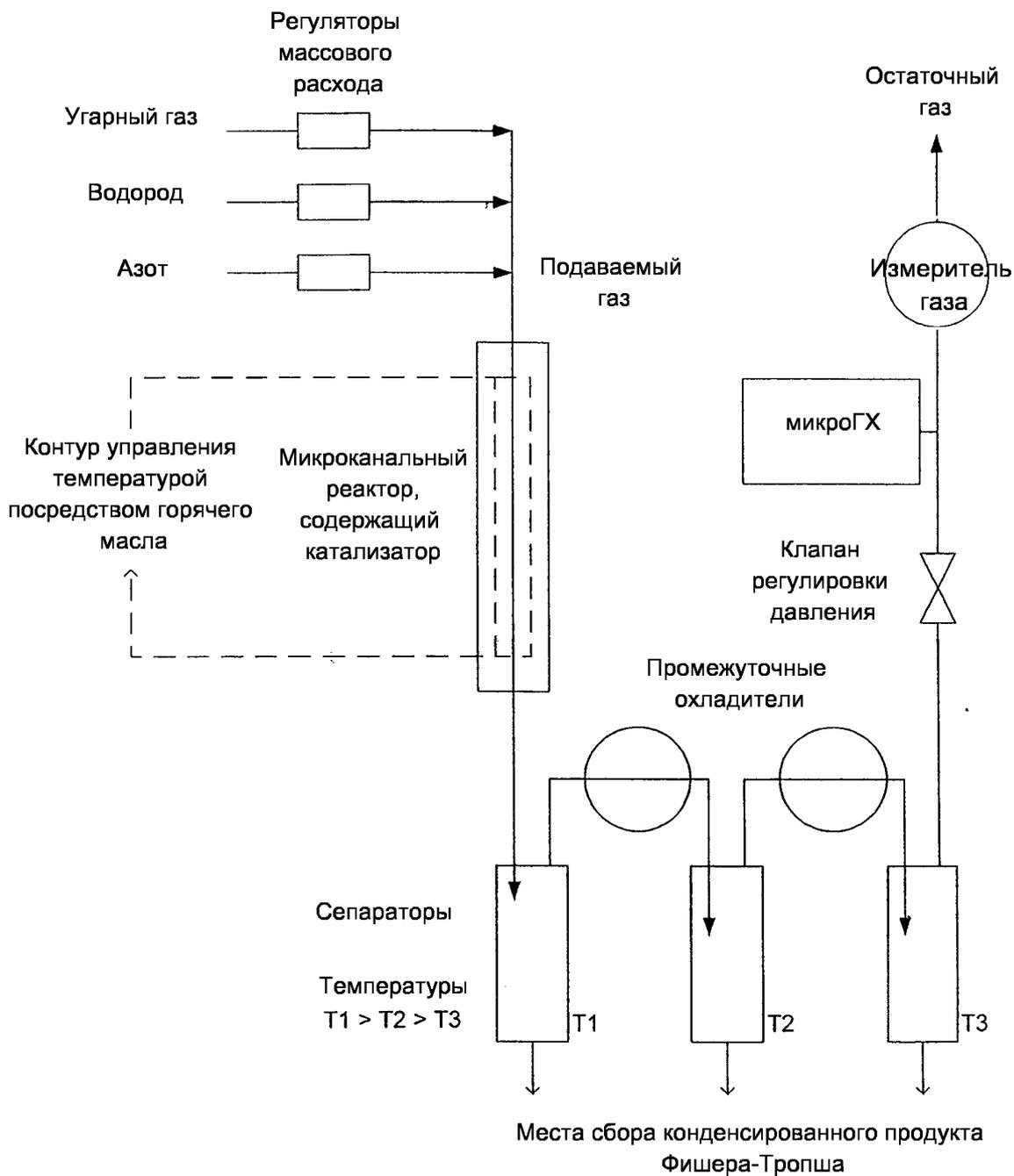
ФИГ. 10



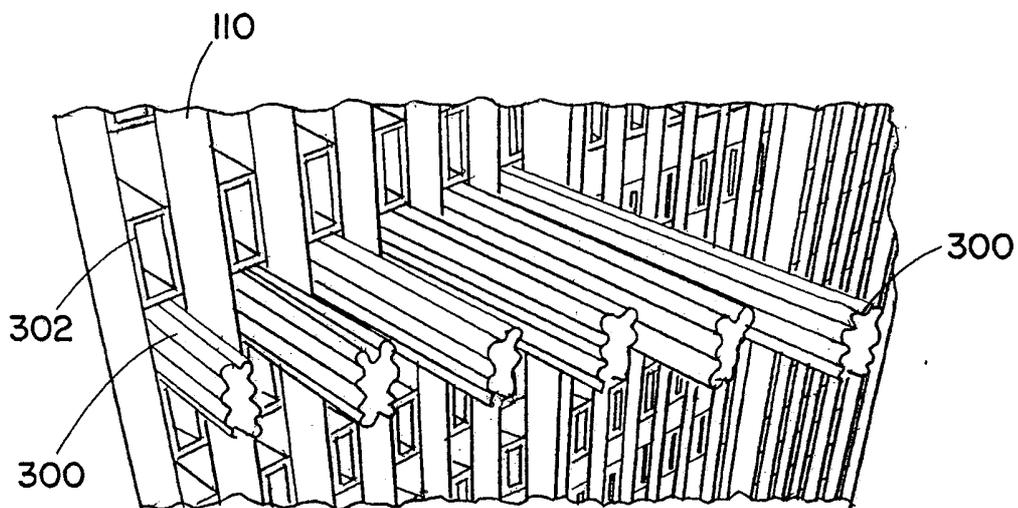
ФИГ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13



ФИГ. 14