

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036743**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.16

(21) Номер заявки
201791287

(22) Дата подачи заявки
2015.12.02

(51) Int. Cl. **C10G 2/00** (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ФИШЕРА-ТРОПША, ПРОВОДИМЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВИРОВАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

(31) **14197760.3**

(32) **2014.12.12**

(33) **EP**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/EP2015/078422**

(87) **WO 2016/091697 2016.06.16**

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

(56) **US-A-5981608**
US-A-6130184
US-A-4595703
EP-A2-0266898

(72) Изобретатель:
Фергюсон Юэн, Охеда-Пинедо
Мануэль, Патерсон Александер, Уэллс
Маттью Джеймс (GB)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В изобретении описан способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, где водород и монооксид углерода содержатся в сырье в объемном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1, способ включает стадии предварительной обработки каталитической композиции, содержащей подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, в течение промежутка времени, составляющего от 1 до 50 ч, содержащим водород потоком, содержащим менее 10% монооксида углерода в пересчете на объем монооксида углерода и водорода, с получением активированного восстановления катализатора; и введения во взаимодействие сырья с активированным восстановлением катализатором при повышенной температуре и при атмосферном или повышенном давлении, где стадию предварительной обработки каталитической композиции проводят при температуре, составляющей от 200 до менее 300°C, предпочтительно от 220 до 280°C, более предпочтительно от 250 до 270°C.

B1

036743

036743

B1

Настоящее изобретение относится к способам Фишера-Тропша (ФТ), предназначенным для превращения сырья, содержащего смесь монооксида углерода и водорода (например, газа для химического синтеза (синтез-газа)), в углеводороды над катализатором на основе кобальта, содержащим подложку из диоксида титана, к предназначенным для этого катализаторам и к их применению, и к способам получения указанных катализаторов.

В известных способах ФТ обычно используют стабильную каталитическую композицию, содержащую оксидное соединение кобальта, такое как оксид кобальта(II)-дикообальта(III) (также известное, как оксид кобальта или оксид кобальта(II, III), т.е. Co_3O_4), которое может находиться на подложке из диоксида титана, и используют стадию восстановления для активации катализатора путем восстановления оксида кобальта(II, III) с получением элементарного (или металлического) кобальта (Co^0), который, как известно, является каталитически активным. Таким образом, предполагали, что для повышения активности полученного катализатора необходимо восстановить как можно большее количество содержащегося кобальта, что требует использование жестких условий, таких как высокая температура. См. публикацию Batholomew et al, *Journal of Catalysis* 128, 231-247 (1991). В US 7851404 раскрыт способ ФТ, в котором используют восстановленный катализатор на основе кобальта, содержащий подложку из диоксида титана, и стадию восстановления водородом, на которой, например, используют температуру восстановления, равную 425°C . Однако сохраняется постоянная необходимость улучшения способов ФТ, включая улучшение или поддержание характеристик катализаторов ФТ, в особенности их активности, т.е. обеспечения более высокой степени превращения синтез-газа в углеводороды при использовании такой же температуры (или такой же степени превращения при более низких температурах) и обеспечения более подходящей селективности, такой как селективность получения углеводородов, содержащих не менее 5 атомов углерода (C_{5+}), или селективность, исключая образование метана, в особенности при осуществлении всего способа при условиях, требующих меньших затрат энергии (например, при более низкой температуре). Согласно изобретению неожиданно было установлено, что при использовании в способе ФТ стадии восстановления водородом можно использовать более мягкие условия восстановления (например, более низкую температуру) и при этом обеспечить по меньшей мере приемлемую или даже повышенную активность катализатора и селективность образования соединений C_{5+} .

Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, где водород и монооксид углерода содержатся в сырье в объемном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1, способ включает стадии: предварительной обработки каталитической композиции, содержащей подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, в течение промежутка времени, составляющего от 1 до 50 ч, содержащим водород потоком, содержащим менее 10% монооксида углерода в пересчете на объем монооксида углерода и водорода, с получением активированного восстановлением катализатора; и введения во взаимодействие сырья с активированным восстановлением катализатором при повышенной температуре и при атмосферном или повышенном давлении; где стадию предварительной обработки каталитической композиции проводят при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 200°C до менее 300°C , предпочтительно составляющем от 220°C до 280°C , более предпочтительно составляющем от 250°C до 270°C .

При использовании в настоящем изобретении общий термин "кобальт" включает кобальт в виде металлического (элементарного) кобальта или в виде части соединения кобальта (т.е. относится к полному количеству содержащегося кобальта), так, например, если катализатор называется "содержащим кобальт", то это означает, что катализатор содержит металлический/элементарный кобальт и/или по меньшей мере одно соединение кобальта. Соответственно, масса кобальта включает полную массу содержащихся атомов и ионов кобальта, т.е. без учета других ионов, содержащихся в любых соединениях кобальта. При использовании в настоящем изобретении более конкретные термины "металлический кобальт" или "элементарный кобальт" означают кобальт, находящийся в состоянии окисления, равном нулю, т.е. Co^0 . Также следует понимать, что воздействие самого сырья на катализатор при повышенной температуре может дополнительно активировать катализатор путем восстановления. Однако установлено, что, даже если дополнительное восстановление катализатора происходит при воздействии сырья или после него, преимущества настоящего изобретения сохраняются и, соответственно, этот случай явно входит в объем настоящего изобретения.

Катализатор, применяющийся в настоящем изобретении, можно получить путем предварительной обработки каталитической композиции, содержащей подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, восстановительным реагентом. Соответственно, можно использовать стадию предварительной обработки или восстановления и получить необходимую степень восстановления, т.е. провести восстановление катализатора.

Предпочтительно, если можно использовать стадию предварительной обработки, которая может представлять собой восстановление газом, т.е. с использованием потока восстановительного газа. Если используют поток восстановительного газа, то предпочтительно, если он содержит не менее 25 об.% вос-

становительного газа, предпочтительно не менее 50 об.% восстановительного газа, более предпочтительно не менее 75 об.% восстановительного газа, еще более предпочтительно не менее 90 об.% восстановительного газа, еще более предпочтительно не менее 95 об.% восстановительного газа и еще более предпочтительно, если он практически полностью состоит из восстановительного газа. Любая оставшаяся часть может содержать или представлять собой инертные разбавители, такие как аргон, гелий, азот и/или водяной пар, или содержащиеся в незначительных количествах компоненты, такие как углеводороды (например, метан) или диоксид углерода. В настоящем изобретении восстановительным газом является молекулярный водород (H₂), также известный, как водород.

Поскольку используют водород, то для предотвращения преждевременного запуска реакции и получения обладающего плохими рабочими характеристиками катализатора предпочтительно, если поток восстановительного газа содержит менее 10% монооксида углерода (в пересчете на объем водорода и монооксида углерода). Для исключения каких-либо сомнений отметим, что верхнее предельное значение для количества монооксида углерода, которое может содержаться в восстановительном газе, приведено в настоящем изобретении в пересчете только на объем молекулярного водорода, содержащегося в газовом потоке, а не в пересчете на суммарный объем водорода и любых инертных разбавителей или других компонентов.

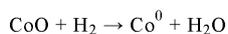
Предпочтительно, если стадию предварительной обработки можно проводить при любом необходимом давлении, например при давлении (например, давлении подачи сырья), равном от 10 до 5500 кПа, предпочтительно равном от 20 до 3000 кПа, более предпочтительно равном от 50 до 1000 кПа и еще более предпочтительно равном от 100 до 800 кПа. Предпочтительно, если во время проведения этой стадии восстановительный газ (т.е. содержащий водород или являющийся водородом) пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне, составляющем от 100 до 10000 ч⁻¹, предпочтительно составляющем от 250 до 5000 ч⁻¹, например, составляющем от 250 до 3000 ч⁻¹, и более предпочтительно составляющем от 250 до 2000 ч⁻¹, например, при 1000 ч⁻¹. При использовании в настоящем изобретении, если не указано иное, ЧОСГ означает часовую объемную скорость газа, отношение объемов газов, преобразованных с учетом стандартных температуры и давления, к объему слоя катализатора.

Предпочтительно, если стадию предварительной обработки для восстановления катализатора проводят при температуре, равной от 200 до менее 300°C или равной от 220 до менее 300°C, предпочтительно равной от 220 до 280°C или равной от 220°C до 250°C, более предпочтительно равной от 230 до 250°C, например при 240°C. Альтернативно, предпочтительно, если стадию предварительной обработки для восстановления катализатора можно провести при температуре, равной от 250 до менее 300°C, от 250 до 280°C или от 250 до 270°C, например при 260°C. Предпочтительно (но не исключительно), если эти диапазоны температур используют, если каталитическая композиция и/или активированный восстановлением катализатор содержит определенное количество промотора, как это будет описано ниже. При использовании в настоящем изобретении температуры могут означать температуры сырья, температуры, образовавшиеся при воздействии внешнего источника нагрева, и/или температуры слоя катализатора и предпочтительно, если ими могут являться температуры слоя катализатора.

Для настоящего изобретения также важна определенная продолжительность проведения стадии предварительной обработки. Типичные значения продолжительности проведения стадии предварительной обработки, которые можно использовать в комбинации с любыми указанными выше диапазонами температур, включают составляющие от 1 до 50 ч, предпочтительно составляющие от 5 до 35 ч, более предпочтительно составляющие от 7 до 20 ч и еще более предпочтительно составляющие от 10 до 15 ч.

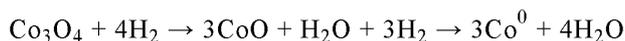
Для удобства предпочтительно, если стадию предварительной обработки можно провести в том же реакторе, который используют для последующего превращения синтез-газа в углеводороды ("in situ"), чтобы уменьшить продолжительность и объем работ, необходимые для загрузки и выгрузки катализаторов. Восстановление, проводимое in situ, также устраняет необходимость проведения каких-либо стадий, необходимых для того, чтобы степень восстановления, обеспечиваемая во время проведения стадии предварительной обработки, сохранялась, когда начинается превращение синтез-газа в углеводороды. Однако стадию предварительной обработки также можно провести в другом положении, не находящемся в реакторе ФТ ("ex situ").

Полное восстановление оксида кобальта (Co₃O₄) представляет собой двухстадийную реакцию (сначала восстановление с получением оксида кобальта(II), также известного, как закись кобальта, и затем восстановление оксида кобальта(II) с получением металлического кобальта), представленную приведенными ниже химическими уравнениями:



Уравнения 1 и 2: Постадийное восстановление оксида кобальта(II, III) с получением металлического кобальта.

Альтернативно, полное восстановление можно представить в виде одного стехиометрического уравнения:



Уравнение 3: Полное восстановление оксида кобальта(II, III) с получением металлического кобальта.

Для предотвращения ухудшения рабочих характеристик предварительно обработанного катализатора (например, вследствие повторного окисления) во время любого срока хранения, транспортировки или других промежуточных стадий, которые могут проводиться перед использованием катализатора для получения углеводородов, можно принять дополнительные меры предосторожности, например, предотвращение воздействия на катализатор окислительной атмосферы во время хранения и транспортировки. Такое предотвращение воздействия окислительной атмосферы можно обеспечить путем упаковки катализатора в инертной атмосфере (например, в атмосфере азота), путем упаковки катализатора в восстановительной атмосфере (например, содержащей 5 об.% H_2 , 95 об.% азота), путем пассивирования с помощью создания тонкого слоя оксида на поверхности катализатора или путем нанесения на катализатор покрытия из воска. Предпочтительно, если такие меры предосторожности можно принять до какого-либо хранения и/или транспортировки.

Катализатор, применяющийся в соответствии с настоящим изобретением, может содержать соединение кобальта, предназначенное для восстановления с получением металлического кобальта. На природу соединения кобальта не налагается особых ограничений, за исключением того, что соединение кобальта должно разлагаться (прямо или косвенно (например, через получение промежуточных продуктов)) с образованием металлического кобальта, включая смеси таких соединений. Предпочтительно, если соединением кобальта является оксидное соединение кобальта, соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, или их смеси, например, оксид кобальта(III), оксид кобальта(II, III) и/или оксид кобальта(II), соединения, разлагающиеся с образованием оксида кобальта(III), оксида кобальта(II, III) и/или оксида кобальта(II), и их смеси. Более предпочтительно, если соединением кобальта является оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II), соединение кобальта, которое может разлагаться с образованием оксида кобальта(II, III) и/или оксида кобальта(II), или их смеси, например, оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II), нитрат кобальта (например, гексагидрат нитрата кобальта), ацетат кобальта или гидроксид кобальта. Еще более предпочтительно, если соединением кобальта является оксид кобальта(II, III), оксид кобальта(II) или их смеси, поскольку при этом устраняется необходимость проведения дополнительных стадий прокаливания/окисления/разложения, необходимых для получения оксида, и еще более предпочтительно, если соединением кобальта является оксид кобальта(II, III). Если используют соединение кобальта, отличающееся от оксидного соединения кобальта, то в настоящем изобретении его можно назвать предшественником катализатора, из которого путем использования стадии прокаливания/окисления/разложения, проводимой *in situ* или *ex situ* по отношению к реактору для синтеза углеводородов или к стадии восстановления, получают оксид кобальта.

На количество соединения кобальта, содержащегося в катализаторе, не налагается особых ограничений. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор содержит от 5 до 30%, предпочтительно от 5 до 25% и более предпочтительно от 10 до 20% соединения кобальта в пересчете на массу катализатора.

Катализатор также содержит диоксид титана (также называемые в настоящем изобретении оксидом титана), использующийся в качестве подложки для соединения кобальта. Катализатор может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, предназначенных для повышения активности катализатора. Неограничивающие примеры промоторов включают хром, никель, железо, молибден, вольфрам, марганец, бор, цирконий, галлий, торий, лантан, церий, рутений, родий, рений, палладий, платину и/или их смеси. Один или большее количество промоторов может содержаться в виде элементарного металла или в виде соединения, например, оксида. В некоторых вариантах осуществления промотор содержит или выбран из группы, включающей платину, молибден или их смеси, например, молибден. Такие промоторы могут содержаться в количестве, составляющем до 15% в пересчете на массу катализатора, но предпочтительно, если они могут содержаться в количестве, составляющем от 0 до 5% в пересчете на массу катализатора, от 0,1 до 3% в пересчете на массу катализатора или от 0,5 до 2,5% в пересчете на массу катализатора. Конкретными примерами количеств (например, в случае марганца) могут являться составляющие от 1 до 2,5% или от 1,5 до 2,25%, например, составляющее 2%. Как указано выше, для дополнительного улучшения рабочих характеристик катализатора, таких как активность и селективность образования соединений C_{5+} , каждый диапазон массы промотора, приведенный выше, предпочтительно можно использовать в комбинации с диапазонами температур проведения стадии предварительной обработки, такими как составляющие от 220 до 280°C, предпочтительно составляющие от 220 до 250°C и более предпочтительно составляющие от 230 до 250°C, например, в комбинации, с температурой, равной 240°C. Альтернативные количества промотора (например, марганца), которые можно использовать, включают составляющие от 0,1 до 1,5%, от 0,5 до 1,5%, от 0,75 до 1,25% или от 0,8 до 1,2%, например 1%, в особенности в комбинации с диапазонами температур проведения стадии предварительной обработки, такими как составляющие от 250 до менее 300°C, предпочтительно составляющие от 250 до 280°C и более предпочтительно составляющие от 250 до 270°C, например, в комбинации с температу-

рой, равной 260°C, для обеспечения улучшенного баланса общих рабочих характеристик катализатора и одновременного использования более мягких условий проведения предварительной обработки.

Катализатор можно получить по любой известной методике, включая пропитку, осаждение или гелеобразование. Так, например, подходящая методика включает пропитку диоксида титана соединением кобальта, которое термически разлагается с образованием металлического кобальта (например, через образование оксида), таким как нитрат кобальта, ацетат кобальта или гидроксид кобальта. Можно использовать любую подходящую методику пропитки, включая методику пропитки по влагоемкости или методику с использованием избытка раствора, которые обе хорошо известны в данной области техники. Методика пропитки по влагоемкости обладает таким названием, поскольку в ней необходимо использовать заранее заданный объем пропитывающего раствора, чтобы обеспечить минимальный объем раствора, необходимый лишь для смачивания всей поверхности подложки без использования избытка жидкости. Как следует из ее названия, в методике с использованием избытка раствора необходим избыток пропитывающего раствора с последующим удалением растворителя, обычно путем выпаривания. Предпочтительно, если пропитывающим раствором может являться водный раствор или неводный органической раствор соединения кобальта. Подходящие неводные органические растворители включают, например, спирты, кетоны, жидкие парафиновые углеводороды и эфиры. Альтернативно, можно использовать водные органические растворы, например, водный спиртовой раствор термически разлагающегося соединения кобальта.

После получения катализатор можно подвергнуть формованию по любой известной методике, включая экструзию, тонкое измельчение в порошок, измельчение в порошок, пеллетирование, гранулирование и/или коагуляцию. Предпочтительно, если катализатор экструдировать, например, для обеспечения меньшего падения давления в реакторе и очень близких значений диаметров частиц катализатора. В методике экструзии экструдированную пасту можно получить, например, из смеси компонентов катализатора в воде, которую затем экструдировать с приданием необходимой формы и сушат и получают катализатор. Альтернативно, экструдированную пасту диоксида титана можно получить из смеси порошкообразного диоксида титана и воды. Затем эту пасту можно экструдировать и обычно высушить и/или прокалить с приданием необходимой формы и затем ее можно привести в соприкосновение с раствором соединения кобальта, чтобы пропитать экструдированную подложку соединением кобальта. Затем полученную пропитанную подложку можно высушить и получить катализатор, который также можно прокалить, если он еще не содержит оксидное соединение кобальта, такое как оксид кобальта(III), оксид кобальта(II, III) или оксид кобальта(II).

Как указано выше, первым объектом настоящего изобретения является способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в углеводороды, этот способ включает введение во взаимодействие сырья с активированной восстановлением каталитической композицией, описанной выше в настоящем изобретении.

В способе синтеза углеводородов, описанном в настоящем изобретении, отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($H_2:CO$) в сырье находится в диапазоне, составляющем от 1:9 до 9:1 предпочтительно в диапазоне, составляющем от 0,5:1 до 5:1, более предпочтительно составляющем от 1:1 до 3:1 и наиболее предпочтительно составляющем от 1,6:1 до 2,2:1. Такие отношения предпочтительно используются в загрузке сырья в реактор, например, на входе в реактор. Сырье также может содержать другие газообразные компоненты, такие как азот, диоксид углерода, вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, каждый из которых предпочтительно содержится при концентрации, составляющей менее 30 об.%. Температура проведения реакции (или в реакторе) является повышенной, предпочтительно находится в диапазоне, составляющем от 100 до 400°C, более предпочтительно составляющем от 150 до 350°C и наиболее предпочтительно составляющем от 150 до 250°C. Давление при проведении реакции (или в реакторе) является атмосферным или повышенным, предпочтительно находится в диапазоне, составляющем от 1 до 100 бар (от 0,1 до 10 МПа), более предпочтительно составляющем от 5 до 75 бар (от 0,5 до 7,5 МПа) и наиболее предпочтительно составляющем от 10 до 50 бар (от 1,0 до 5,0 МПа). При использовании в настоящем изобретении термин "повышенный" применительно к условиям означает параметры, превышающие стандартные, например, температуры и давления, превышающие стандартные температуру и давление (СТД).

Газообразные реагенты (сырье), предназначенные для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно загружать в реактор по отдельности или они могут быть предварительно смешаны (например, как в случае синтез-газа). Первоначально все они могут приходить в соприкосновение с твердым катализатором на одном и том же участке твердого катализатора или их можно добавить на разных участках твердого катализатора. Таким образом, отношение количества водорода к количеству монооксида углерода можно определить по относительным скоростям потоков, если протекают оба потока. Предпочтительно, если один или большее количество газообразных реагентов одновременно протекают над твердым катализатором.

Сырье, используемое в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, также может содержать рециркулированные материалы, выделенные на другом участке при проведении способа, такие как

непрореагировавшие реагенты, выделенные на любых стадиях восстановления, относящихся к способу, предлагаемому в настоящем изобретении.

Предпочтительно, если смесь водорода и монооксид углерода пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне, составляющем от 100 до 10000 ч⁻¹ (объемы газов преобразованы с учетом стандартных температуры и давления), предпочтительно составляющем от 250 до 5000 ч⁻¹, таким как составляющий от 250 до 3000 ч⁻¹, и более предпочтительно составляющий от 250 до 2000 ч⁻¹.

Как хорошо известно в данной области техники, синтез-газ, который предпочтительно используют в качестве сырья, предназначенного для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, в основном содержит монооксид углерода и водород, а также, возможно, незначительные количества диоксида углерода, азота и других инертных газов в зависимости от его источника и степени чистоты. Методики получения синтез-газа хорошо известны в данной области техники, и они обычно включают частичное окисление содержащего углерод соединения, например, угля. Альтернативно, синтез-газ можно получить, например, путем каталитического парового риформинга метана. Отношение количества монооксида углерода к количеству водорода, содержащихся в синтез-газе, можно соответствующим образом изменять путем добавления монооксида углерода или водорода или его можно регулировать путем проведения так называемой реакции конверсии, хорошо известной специалистам в данной области техники.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно проводить в периодическом или в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдооживленным слоем или в суспензионном реакторе. Если катализатор, описанный в настоящем изобретении, используют в способе с использованием реактора с неподвижным слоем, то частицы должны обладать такой формой и размером, чтобы обеспечивалось приемлемое падение давления на слое катализатора. Специалист в данной области техники может определить размер частиц, оптимальный для использования в таких реакторах с неподвижным слоем. Частицы, обладающие необходимыми формой и размером, можно получить путем экструзии пасты, к которой необязательно можно добавить необязательные вещества, способствующие экструзии, и/или связующие.

Вторым объектом настоящего изобретения также является продукт (предпочтительно топливо), содержащий углеводороды, полученный способом, соответствующим первому объекту. Поскольку продукт получен способом превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды (который является первым объектом настоящего изобретения), любые особенности способа, описанные выше в отношении первого объекта, по отдельности или в любой их комбинации применимы к этому второму объекту.

Третьим, четвертым и пятым объектами настоящего изобретения является способ получения катализатора Фишера-Тропша, включающий стадию обработки каталитической композиции, содержащей подложку из диоксида титана и оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, в течение промежутка времени, составляющего от 1 до 50 ч, содержащим водород потоком, содержащим менее 10% монооксида углерода в пересчете на объем монооксида углерода и водорода, с получением катализатора Фишера-Тропша, где стадию обработки каталитической композиции проводят при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 200 до менее 300°C, предпочтительно составляющем от 220 до 280°C, более предпочтительно составляющем от 250 до 270°C, полученные таким образом катализаторы и применение указанных катализаторов в способе превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды. Поскольку эти объекты относятся к способу превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды (который является первым объектом настоящего изобретения), любые особенности способа, описанные выше в отношении первого объекта, по отдельности или в любой их комбинации применимы к этим третьему, четвертому и/или пятому объектам.

Примеры

Примеры 1-4.

Оксид кобальта на подложке из диоксида титана, использующийся в качестве катализатора, получали путем пропитки порошкообразного диоксида титана водным раствором гексагидрата нитрата кобальта, последующей экструзии полученной пасты и последующей сушки и прокаливания и получали экструдаты катализатора, обладающие содержанием кобальта, составляющим 10% в пересчете на массу катализатора, и содержанием марганца, составляющим 1% в пересчете на массу катализатора. Таким образом, образец катализатора представлял собой оксид кобальта на подложке из диоксида титана, обладающий содержанием кобальта, составляющим 10 мас.%, содержанием марганца, составляющим 1 мас.%. 9,6 г образца катализатора помещали в металлическую трубу многоканального микрореактора для скрининга катализатора. Каждый канал микрореактора одновременно подвергали одной и той же процедуре сушки, затем катализаторы активировали в соответствии с приведенными ниже методиками с использованием 100% H₂ при ЧОСГ, равной 3800 ч, и при давлении, равном 1 атм.

Пример 1 (предлагаемый в настоящем изобретении): линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до

200°C со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при 200°C в течение 15 ч.

Пример 2 (предлагаемый в настоящем изобретении): линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 240°C со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при 240°C в течение 15 ч.

Пример 3 (предлагаемый в настоящем изобретении): линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 260°C со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при 260°C в течение 15 ч.

Пример 4 (сравнительный): линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 300°C со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при 300°C в течение 15 ч.

Затем трубы охлаждали, продували азотом и температуру линейно повышали аналогичным образом в потоке синтез-газа, обладающего молярным отношением $H_2:CO$, равным 1,8:1, содержащем 18% N_2 , при полном давлении, равном 30 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной 1250 ч^{-1} . Каждый образец использовали при температуре, равной 201-214°C, для обеспечения одинаковой степени превращения при одинаковых рабочих условиях, результаты представлены в табл.1. По сравнению с результатами, полученными для образца сравнительного примера 4, результаты, полученные для образцов, предлагаемых в настоящем изобретении, показывают приемлемую селективность образования C_{5+} и CH_4 наряду со сходной температурой, при которой обеспечивается такая же степень превращения CO , несмотря на более мягкие условия проведения восстановления. По сравнению с результатами, полученными для образца примера 2, результаты, полученные для образца примера 3, также показывают улучшенную селективность образования C_{5+} и CH_4 наряду с более низкой температурой, необходимой для обеспечения такой же степени превращения CO . Кроме того, по сравнению с результатами, полученными для образца примера 4, результаты, полученные для образца примера 3, фактически показывают сравнительно небольшое уменьшение селективности образования C_{5+} , несмотря на снижение температуры активации на 40°C, тогда как по сравнению с результатами, полученными для образца примера 3, результаты, полученные для образца примера 2, показывают более существенное уменьшение селективности образования C_{5+} при снижении температуры активации лишь на 20°C. Затем это существенное уменьшение селективности образования C_{5+} сохраняется в случае образца примера 1.

Таблица 1

Результаты для рабочих характеристик образцов 1-4 при их использовании для превращения синтез-газа в углеводороды

Пример	1	2	3	4
Температура проведения предварительного восстановления (°C)	200	240	260	300
ЧОСГ (ч^{-1})	1250	1250	1250	1250
Температура (°C)	214	201	200	198
Степень превращения CO (%)	67	65	65	65
Селективность образования C_{5+} (%)	74,8	81,8	85,0	86,8
Селективность образования CH_4 (%)	15,0	10,8	8,9	7,4

Примеры 5-7.

Образец катализатора представлял собой оксид кобальта на подложке из диоксида титана, обладающий содержанием кобальта, составляющим 10 мас.%, содержанием марганца, составляющим 2 мас.%. Каждый образец катализатора (масса приведена в табл. 2) помещали в металлическую трубу многоканального микрореактора для скрининга катализатора. Каждый канал микрореактора одновременно подвергали одной и той же процедуре сушки, затем катализаторы активировали в соответствии с приведенными ниже методиками с использованием 100% H_2 при ЧОСГ, равной 3800 ч^{-1} , и при давлении, равном 1 атм.

Линейное повышение температуры от комнатной температуры до 150°C со скоростью, равной 2°C/мин, затем линейное повышение температуры до 240°C (пример 5), 260°C (пример 6) или 300°C (пример 7, сравнительный) со скоростью, равной 1°C/мин, затем выдерживание при этой конечной температуре в течение 15 ч.

Затем трубы охлаждали, продували азотом и температуру линейно повышали аналогичным образом в потоке синтез-газа, обладающего молярным отношением $H_2:CO$, равным 1,8:1, содержащем 18% N_2 , при полном давлении, равном 30 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной 1250 ч^{-1} . Каждый образец использовали при температуре, равной 195°C, при одинаковых рабочих условиях, результаты представлены в табл. 2. По сравнению с результатами, полученными для образца примера 7, результаты, полученные для образца примера 5, явно показывают улучшенную селективность образования C_{5+} и аналогичную селективность образования CH_4 наряду со сходной температурой, при которой обеспечивается

такая же степень превращения СО, несмотря на более мягкие условия проведения восстановления, приводящие к более низкой степени восстановления, и даже несмотря на меньшую массу используемого катализатора, что указывает на улучшенную активность. Аналогичным образом, образец примера 6 обладает рабочими характеристиками, сравнимыми с характеристиками образца примера 7, несмотря на использование меньшего количества катализатора.

Таблица 2

Результаты для рабочих характеристик образцов 5-7 при их использовании для превращения синтез-газа в углеводороды

Пример	5	6	7
Масса катализатора (г)	8,6	8,8	9,4
Температура проведения предварительного восстановления (°С)	240	260	300
ЧОСГ (ч ⁻¹)	1250	1250	1250
Температура (°С)	204	206	203
Степень превращения СО (%)	64	64	63
Селективность образования C ₅₊ (%)	83,7	81,0	82,5
Селективность образования CH ₄ (%)	9,3	10,1	9,2

Величины и значения, раскрытые в настоящем изобретении, не следует понимать, как строго ограниченные перечисленными точными числовыми значениями. Напротив, если не указано иное, каждая такая величина означает и указанное значение, и функционально эквивалентный диапазон, включающий это значение. Например, величина, раскрытая, как "40 мм", означает "примерно 40 мм".

Каждый документ, цитированный в настоящем изобретении, включая любые перекрестные ссылки или родственные патенты или заявки, во всей своей полноте включены в настоящее изобретение в качестве ссылки, если они специально не исключены или ограничены другим образом. Цитирование любого документа не является признанием того, что он является предшествующим уровнем техники для любого изобретения, раскрытого или заявленного в настоящем изобретении, или что он по отдельности или в любой комбинации с другой публикацией или публикациями описывает, предполагает или раскрывает такое изобретение. Кроме того, если любое значение или определение термина в настоящем документе противоречит любому значению или определению такого же термина в документе, включенном в качестве ссылки, значение или определение, присвоенное термину в настоящем документе, должно являться определяющим.

Хотя проиллюстрированы и описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, специалистам в данной области техники должно быть очевидно, что без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения могут быть внесены различные другие изменения и модификации. Поэтому предполагается, что прилагающаяся формула изобретения включает все такие изменения и модификации, которые входят в объем настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения сырья, содержащего смесь водорода и монооксида углерода, в углеводороды, где водород и монооксид углерода содержатся в сырье в объемном отношении, составляющем от 1:9 до 9:1, способ включает стадии:

а) предварительная обработка каталитической композиции, содержащей:

i) подложку из диоксида титана и

ii) оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта,

содержащим водород потоком, содержащим менее 10% монооксида углерода в пересчете на объем монооксида углерода и водорода, с получением активированного восстановлением катализатора; и

б) введение во взаимодействие сырья с активированным восстановлением катализатором со стадии (а) при повышенной температуре и при атмосферном или повышенном давлении;

где стадию предварительной обработки каталитической композиции проводят при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 220 до 250°С, в течение промежутка времени, составляющего от 7 до 20 ч, и в котором каталитическая композиция и/или активированный восстановлением катализатор содержит от 5 до 30% кобальта и от 0,5 до 2,5% марганцевого промотора в пересчете на массу катализатора.

2. Способ по п.1, в котором стадию (а) проводят в течение промежутка времени, составляющего от 10 до 15 ч.

3. Способ по п.1 или 2, в котором на стадии (а) часовая объемная скорость газа (ЧОСГ) для содержащего водород потока находится в диапазоне, составляющем от 100 до 10000 ч⁻¹, предпочтительно от 250 до 5000 ч⁻¹, например, составляющем от 250 до 3000 ч⁻¹ и более предпочтительно от 250 до 2000 ч⁻¹.

4. Способ по любому предыдущему пункту, в котором стадию (а) проводят при давлении подачи сырья, равном от 10 до 5500 кПа, предпочтительно равном от 20 до 3000 кПа, более предпочтительно

равном от 50 до 1000 кПа и еще более предпочтительно равном от 100 до 800 кПа.

5. Способ по любому предыдущему пункту, в котором смесь водорода и монооксида углерода находится в виде синтез-газа, где предпочтительно синтез-газ содержит водород и монооксид углерода в объемном отношении, находящемся в диапазоне, составляющем от 0,5:1 до 5:1, предпочтительно в объемном отношении, находящемся в диапазоне, составляющем от 1:1 до 3:1, более предпочтительно в объемном отношении, находящемся в диапазоне, составляющем от 1,6 до 2,2:1.

6. Способ по любому предыдущему пункту, в котором каталитическая композиция и/или активированный восстановлением катализатор содержит от 5 до 25% и более предпочтительно от 10 до 20% кобальта в пересчете на массу катализатора.

7. Способ по любому предыдущему пункту, в котором каталитическая композиция и/или активированный восстановлением катализатор дополнительно содержит один или большее количество промоторов, выбранных из группы, включающей хром, никель, железо, молибден, вольфрам, бор, цирконий, галлий, торий, лантан, церий, рутений, рений, палладий, платину, их соединения и/или их смеси.

8. Способ по п.7, где дополнительный промотор содержится в количестве, составляющем от 0 до 5%, предпочтительно от 0,1 до 3% и более предпочтительно от 0,5 до 2,5% в пересчете на массу катализатора.

9. Способ по любому из пп.1-6, где марганцевый промотор содержится в количестве, составляющем от 1 до 2,5% и более предпочтительно от 1,5 до 2,25%.

10. Способ по любому из пп.1-6, где марганцевый промотор содержится в количестве, составляющем от 0,5 до 1,5%, более предпочтительно от 0,75 до 1,25% и еще более предпочтительно от 0,8 до 1,2%.

11. Способ по любому предыдущему пункту, в котором оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта, выбрано из группы, включающей оксид кобальта(III), оксид кобальта(II,III), оксид кобальта(II), соединения, разлагающиеся с образованием оксидных соединений кобальта, или их смеси.

12. Способ получения катализатора Фишера-Тропша, включающий стадии:

а) предварительной обработки каталитической композиции, содержащей:

i) подложку из диоксида титана и

ii) оксидное соединение кобальта или соединение кобальта, разлагающееся с образованием оксидного соединения кобальта,

в течение промежутка времени, составляющего от 7 до 20 ч, содержащим водород потоком, содержащим менее 10% монооксида углерода в пересчете на объем монооксида углерода и водорода, с получением катализатора Фишера-Тропша,

где стадию предварительной обработки каталитической композиции проводят при температуре, находящейся в диапазоне, составляющем от 220°C до 250°C, и в котором каталитическая композиция и/или активированный восстановлением катализатор содержит от 5 до 30% кобальта и от 0,5 до 2,5% марганцевого промотора в пересчете на массу катализатора.

