

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037652**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.27

(21) Номер заявки
201691890

(22) Дата подачи заявки
2015.03.19

(51) Int. Cl. **B01J 23/75** (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
F01N 3/28 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
B29C 67/00 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР

(31) **14161192.1**

(32) **2014.03.21**

(33) **EP**

(43) **2017.01.30**

(86) **PCT/EP2015/055782**

(87) **WO 2015/140250 2015.09.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Четтоуф Абдеррахман, Ден Бреен
Йохан Петер, Догтером Роналд Ян,
Флейс Мэтью Симон Анри (NL)**

(74) Представитель:
Воробьева Е.В., Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A1-2012084788
WO-A1-2006079848
US-A1-2002198429
WO-A1-2013008029
US-A1-2004076562
WO-A1-2012032325**

(57) Процесс Фишера-Тропша может быть использован для превращения углеводородного сырья в жидкие и/или твердые в нормальных условиях углеводороды. Сырье (например, природный газ, попутный газ и/или метан угольного пласта, уголь) превращается на первой стадии в смесь водорода и монооксида углерода (эта смесь часто называется синтез-газом или сингазом). Синтез-газ (или сингаз) затем превращается в одну или несколько стадий на подходящем катализаторе при повышенной температуре и давлении в парафиновые соединения, начиная от метана до молекул с высоким молекулярным весом, содержащих до 200 атомов углерода, или, при особых обстоятельствах, даже больше. Настоящее изобретение относится к катализатору и к способу получения указанного катализатора. Настоящее изобретение также относится к катализатору, получаемому с помощью указанного способа. Настоящее изобретение также относится к многотрубному реактору, содержащему указанный катализатор.

B1**037652****037652****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора. Настоящее изобретение также относится к катализатору, получаемому с помощью указанного способа. Настоящее изобретение также относится к многотрубному реактору, содержащему указанный катализатор.

Уровень техники

Процесс Фишера-Тропша может использоваться для превращения углеводородного сырья в жидкие и/или твердые в нормальных условиях (0°C, 1 бар (0,1 МПа)) углеводороды. Сырье (например, природный газ, попутный газ и/или метан угольного пласта, уголь) превращается на первой стадии в смесь водорода и монооксида углерода (эта смесь часто называется синтез-газом или сингазом). Синтез-газ (или сингаз) затем превращается в одну или несколько стадий на подходящем катализаторе при повышенной температуре и давлении в парафиновые соединения, начиная от метана до молекул с высоким молекулярным весом, содержащих до 200 атомов углерода, или, при особых обстоятельствах, даже больше.

Реакция Фишера-Тропша является сильно экзотермической и чувствительной к температуре. По этой причине требуется тщательное регулирование температуры для сохранения оптимальных условий работы и необходимой селективности по углеводородному продукту. Для проведения синтеза Фишера-Тропша были разработаны многочисленные типы реакторных систем. Например, реакторные системы Фишера-Тропша включают в себя реакторы с неподвижным слоем, в частности многотрубные реакторы с неподвижным слоем, реакторы с псевдоожиженным слоем, такие как реакторы с уносимым псевдоожиженным слоем или реакторы с фиксированным псевдоожиженным слоем, реакторы с суспензионным слоем, такие как барботажные колонны с трехфазной суспензией, и реакторы с кипящим слоем.

Кроме того, общие способы получения катализатора и каталитических материалов и образования каталитических смесей известны в области техники; см., например, US 4409131, US 5783607, US 5502019, WO 0176734, CA 1166655, US 5863856 и US 5783604. Эти способы включают в себя получение путем соосаждения и пропитки.

Реакция Фишера-Тропша является сильно экзотермической и чувствительной к температуре. По этой причине требуется тщательное регулирование температуры для сохранения оптимальных условий работы и необходимой селективности по углеводородному продукту. Тот факт, что реакция является сильно экзотермической, также приводит к тому, что, когда регулирование температуры является недостаточным, температура в реакторе может повышаться очень быстро, что сопряжено с риском выхода реактора из-под контроля. Выход реактора из-под контроля может привести к сильно повышенным температурам в одном или нескольких местах в реакторе. Например, может потребоваться высокоскоростная остановка, если температура в реакторе Фишера-Тропша повышается до недопустимого значения локально или по всему реактору, в случае перерыва в газовом потоке или в случае других непредвиденных обстоятельств. Когда существует угроза выхода из-под контроля, часто целесообразно остановить реакцию как можно быстрее. Выход реактора из-под контроля является наиболее нежелательным явлением, поскольку может привести к дезактивации катализатора, которая требует преждевременной замены катализатора, вызывающей простой реактора и дополнительные расходы на катализатор. Многие из катализаторов, используемых в неподвижном слое, имеют целью сохранение работоспособности в условиях выхода реактора из-под контроля или в обстоятельствах, ведущих к возможному выходу из-под контроля.

Многотрубные реакторы также страдают от перепада давления. Данный перепад давления вызван потерей давления в реакторе или реакторной трубе из-за сопротивления, с которым сталкивается текучая среда при прохождении через реактор или реакторную трубу. В случае многотрубных реакторов перепад давления может даже привести к изменению давлений между различными трубами.

Желательное использование катализаторов с высокой активностью и с малыми диффузионными ограничениями в реакторах Фишера-Тропша с неподвижным слоем делает ситуацию еще более сложной. Чувствительность к выходу из-под контроля повышается с увеличением активности катализатора и с понижением диффузионных ограничений катализатора. Примеры способов, которые особенно подходят для реакторов Фишера-Тропша с неподвижным слоем, содержащих катализаторы с высокой активностью и с малыми диффузионными ограничениями, могут быть найдены в WO 2010063850, WO 2010069925 и WO 2010069927.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является предложить усовершенствованный катализатор. Еще одной задачей является предложить способ получения такого катализатора.

Одна или более из этих задач решается с помощью катализатора по настоящему изобретению. Катализатор для проведения реакции Фишера-Тропша содержит матричный материал и каталитический материал, при этом катализатор содержит каналы ступенчатой формы, через которые может протекать синтез-газ, содержащий водород и монооксид углерода. Геометрия каналов приводит к хорошим свойствам переноса тепла. Ступенчатая форма также способствует случайному и турбулентному потоку, который желателен в реакторе синтеза Фишера-Тропша для обеспечения хорошего смешивания реагентов. Открытая конструкция катализатора по настоящему изобретению также уменьшает перепад давления во время работы реактора Фишера-Тропша.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показаны две стенки канала в катализаторе в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 2 показаны две стенки канала в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 3 представлено соединение нескольких стенок каналов, показанных на фиг. 1 и фиг. 2, образующих вместе несколько каналов.

На фиг. 4 показан катализатор в соответствии с настоящим изобретением.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к катализатору для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащему матричный материал (1) и каталитический материал (2), при этом катализатор содержит каналы ступенчатой формы, выполненные с возможностью протекания через них синтез-газ, содержащего водород и монооксид углерода, при этом смежные каналы ступенчатой формы ориентированы перекрестно, при этом каналы ступенчатой формы, образованные противоположными стенками ступенчатой формы, выполнены в виде ступеней таким образом, что текучая среда, проходящая через катализатор, движется вверх/вниз по ступеням лестницы, и смежные перекрещивающиеся каналы связаны друг с другом таким образом, что текучая среда может перетекать из одного канала в смежный канал в области их пересечения.

Катализатор по настоящему изобретению может быть получен с помощью способа по настоящему изобретению. Способ получения катализатора, в котором катализатор имеет каналы для сквозного течения реакционной текучей среды и указанные каналы имеют стенки, причем указанные стенки содержат каталитический материал, включает в себя стадии:

- (i) формирование слоя матричного материала с помощью обеспечения порошка или пасты;
- (ii) связывание или сплавление порошка или пасты в указанном слое в соответствии с заданным образом;
- (iii) повторение (i) и (ii) слой за слоем с образованием конструкции, в которой каждый последующий слой связан или сплавлен с предшествующим слоем, образуя конструкцию, содержащую каналы ступенчатой формы, выполненные с возможностью протекания через них синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, при этом каналы ступенчатой формы, образованные противоположными стенками ступенчатой формы, выполнены в виде ступеней таким образом, что текучая среда, проходящая через катализатор, движется вверх/вниз по ступеням лестницы, и смежные перекрещивающиеся каналы связаны друг с другом таким образом, что текучая среда может перетекать из одного канала в смежный канал в области их пересечения,

в котором стадии (i)-(iii) выполняют с помощью 3D-принтера и в котором каталитически активный материал обеспечивают на стадии (i) в виде порошка или пасты, или в котором каталитически активный материал обеспечивают после получения конструкции на стадии (iii) с помощью нанесения суспензии, содержащей каталитически активный материал, на конструкцию для получения катализатора.

Указанную суспензию можно наносить на конструкцию с помощью создания вакуума, вызывающего втягивание суспензии через конструкцию. Это приводит к покрытию стенок канала каталитически активным материалом. В случае если конструкция покрыта с помощью нанесения суспензии, предпочтительно катализатор высушивают после нанесения, предпочтительно при температуре 50-200°C, предпочтительно 75-150°C.

Необязательно катализатор может быть прокален при температуре в диапазоне 300-600°C, предпочтительно 350-550°C.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что катализатор, который получают с помощью данного способа, обладает несколькими улучшенными свойствами. Например, перенос теплоты реакции к охлажденной стенке с помощью характерных образованных тяжелых парафиновых синтетических продуктов является более эффективным, чем у катализаторов известного уровня техники.

Катализатор согласно настоящему изобретению представляет собой трехмерный материал, состоящий по меньшей мере из матричного материала и каталитического материала. Указанный катализатор может использоваться в различных формах и размерах. Например, катализатор может использоваться для заполнения трубы реактора. В качестве альтернативы катализатор по настоящему изобретению может использоваться для формирования составных слоев в трубах реактора. Для целей настоящего изобретения каналы дают возможность текучей среде, такой как газ или жидкость, протекать через катализатор. В настоящем изобретении термин "катализатор" включает в себя предшественник катализатора.

Каналы катализатора по настоящему изобретению имеют ступенчатую форму. Ступенчатая форма означает конструкцию в форме лестницы. Направление лестницы таково, что текучая среда, поступающая через каналы, перемещается вверх/вниз по ступеням лестницы. Следовательно, ступенчатая форма каналов идет в направлении, в котором каналы проходят через катализатор.

Кроме того, каналы расположены таким образом, что текучие среды могут перетекать из одного канала в смежный канал. Это достигается с помощью расположения смежных каналов таким образом, что смежные каналы пересекаются. По месту этих пересечений имеются отверстия, через которые жидкость/газ, протекающие через один канал, могут переходить в смежный второй канал.

Как ступенчатая форма каналов, так и переток текучей среды из одного канала к смежному каналу

приводит к хорошему перемешиванию компонентов текучей среды (таких как монооксид углерода и водород в сингазе). Кроме того, турбулентность, вызванная ступенчатой формой и перетоком текучей среды из одного канала в соседний канал, приводит к улучшению контакта текучей среды с каталитически активным материалом, присутствующим на стенках каналов.

Еще одно преимущество настоящего изобретения относится к экзотермическим реакциям. В этих реакциях выделяется тепло, которое должно быть выведено за пределы конструкции катализатора. Направление каналов в катализаторе обеспечивает эффективный перенос тепла текучей средой из внутренней части катализатора.

В случае если один катализатор заполняет реакторную трубу или катализатор представляет собой конструкцию катализатора, плотно прилегающую к трубе реактора, каналы в катализаторе ориентированы таким образом, что реакционная текучая среда и углеводородный продукт могут течь к стенке трубы реактора. В реакторе трубы реактора расположены внутри кожуха, содержащего воду. Тепло реакции повышает температуру слоя катализатора внутри каждой трубы. Эта тепловая энергия передается стенке трубы, нагревая воду в кожухе. Нагретая вода, в свою очередь, охлаждается/конденсируется в другом теплообменнике снаружи реактора. За счет обеспечения потока реакционной среды и продукта к стенке реактора и от нее во время работы тепло передается через стенку реактора к воде, нагревая воду и охлаждая реакционную среду и продукт. Реакционная среда и продукт на стенке реактора также могут течь от стенки реакторной трубы по направлению к центру катализатора. Это позволяет реакционной среде и продукту охлаждать катализатор.

Улучшение переноса тепла является очень выгодным в реакциях Фишера-Тропша. Реакция Фишера-Тропша является сильно экзотермической и чувствительной к температуре. По этой причине требуется тщательное регулирование температуры для сохранения оптимальных условий работы и необходимой селективности по углеводородному продукту. Тот факт, что реакция является сильно экзотермической, также приводит к тому, что, когда регулирование температуры является недостаточным, температура в реакторе может повышаться очень быстро, что сопряжено с риском выхода реактора из-под контроля.

Выход реактора из-под контроля может привести к сильно повышенным температурам в одном или нескольких местах в реакторе. Например, может потребоваться высокоскоростная остановка, если температура в реакторе Фишера-Тропша повышается до недопустимого значения локально или по всему реактору, в случае перерыва в газовом потоке или в случае других непредвиденных обстоятельств. Когда существует угроза выхода из-под контроля, часто целесообразно остановить реакцию как можно быстрее. Выход реактора из-под контроля является наиболее нежелательным явлением, поскольку может привести к дезактивации катализатора, которая требует преждевременной замены катализатора, вызывающей простой реактора и дополнительные расходы на катализатор.

Предпочтительно улучшение переноса тепла уменьшает вероятность выхода реактора из-под контроля, тем самым сводя к минимуму вероятность того, что реактор нужно будет отключать. Это также позволяет лучше регулировать температуру.

Дополнительное преимущество настоящего изобретения заключается в том, что улучшение переноса тепла позволяет использовать реакторные трубы увеличенного диаметра (по сравнению с катализаторами известного уровня техники) в процессах превращения газа в жидкость. Реакция конверсии природного газа в тяжелые парафины является экзотермической. В данной реакции образуется большое количество тепла, которое должно быть отведено из реакционной зоны, чтобы предотвратить выход реакции из-под контроля. При увеличении диаметра трубы становится труднее охлаждать центр трубы, тем самым повышается вероятность того, что центр не может быть охлажден в достаточной степени для сохранения температуры под контролем и предотвращения выхода реактора из-под контроля. С помощью катализатора по настоящему изобретению реакторные трубы, имеющие больший диаметр, можно использовать благодаря улучшенному переносу тепла.

Катализатор также содержит матричный материал. Этот материал обеспечивает поддержку конструкции катализатора.

Каталитический материал и матричный материал получают на стадии (i) в виде порошка или пасты.

Каталитический материал содержит каталитически активный материал и материал носителя. Предпочтительно материал носителя является пористым. Каталитически активный материал находится на поверхности материала носителя.

В варианте осуществления настоящего изобретения каждый слой, полученный на стадии (i), содержит отверстия, причем отверстия слоев, полученных на стадии (i), вместе образуют один или несколько каналов в катализаторе, полученном на стадии (iii). Эти каналы позволяют реакционной среде протекать через катализатор. Отверстия в слоях могут быть в форме дыр таким образом, что слой представляет собой единое целое. Другой вариант заключается в том, что отверстия полностью пересекают слой. В этом случае один слой состоит из двух или более несвязанных частей.

В варианте осуществления настоящего изобретения на стадии (i) каталитический материал обеспечивается таким образом, что он граничит с отверстиями и предпочтительно обеспечивается таким образом, что каталитический материал присутствует только между отверстиями и матричным материалом. Поскольку катализатор строится слой за слоем, возможно локальное нанесение каталитического мате-

риала при одновременном регулировании толщины каталитического материала в катализаторе. Предпочтительно каталитический материал обеспечивают в ходе способа настоящего изобретения таким образом, что он присутствует на стенках каналов катализатора, полученного на конечной стадии. Данный способ дает возможность слоям каталитического материала иметь постоянную толщину слоя по всей конструкции катализатора.

В реакциях Фишера-Тропша предпочтительно иметь высокую селективность реакции в отношении углеводородного продукта с определенной длиной цепи. Один из способов повышения селективности реакции заключается в уменьшении толщины слоя каталитического материала. Предпочтительно способ настоящего изобретения дает возможность регулируемого нанесения небольших количеств каталитического материала, что приводит к образованию катализатора с тонким слоем каталитического материала на стенках каналов. Предпочтительно каталитический материал наносят таким образом, что он присутствует в виде слоя на стенке канала и предпочтительно имеет толщину от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от примерно 5 до примерно 200 мкм. Наиболее предпочтительно толщина слоя каталитического материала варьирует в диапазоне 10-100 мкм. При такой толщине слоя материалы с высокой характерной каталитической активностью могут использоваться без риска значительных диффузионных ограничений.

В варианте осуществления настоящего изобретения стадии (i) и (ii) повторяют таким образом, что каналы катализатора имеют ступенчатую форму. Предпочтительно ступенчатые каналы в катализаторе соединены друг с другом таким образом, что текучая среда может протекать через канал, но также и перетекать из одного канала в другой (смежный) канал. Ступенчатые каналы предпочтительно расположены таким образом, что канал и прилегающий к нему смежный канал пересекаются. В варианте осуществления настоящего изобретения несколько каналов, через которые текучая среда может протекать, причем указанные каналы имеют ступенчатую форму, соединены друг с другом таким образом, что текучая среда может перетекать из одного канала в другой канал. Когда катализатор по настоящему изобретению применяется в реакциях Фишера-Тропша, форма катализатора направляет реагирующие вещества во все положения внутри конструкций катализатора. Это максимально увеличивает использование катализатора и в связи с этим повышает конверсию монооксида углерода и водорода в углеводороды.

В варианте осуществления настоящего изобретения материал носителя катализатора выбирают из группы, состоящей из тугоплавких оксидов или их смесей, более предпочтительно оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана, диоксида циркония или их сочетаний.

В варианте осуществления каталитический материал содержит каталитически активный компонент, который выбирают из группы, состоящей из кобальта, железа, рутения и их смесей, предпочтительно кобальта.

Катализатор также может содержать один или несколько промоторов. Один или несколько металлов или оксидов металлов могут присутствовать в качестве промоторов, более предпочтительно один или несколько d-металлов или оксидов d-металлов. Подходящие металлоксидные промоторы могут быть выбраны из групп 2-7 периодической таблицы элементов или актинидов и лантанидов. В частности, самыми подходящими промоторами являются оксиды магния, кальция, стронция, бария, скандия, иттрия, лантана, церия, титана, циркония, гафния, тория, урана, ванадия, хрома и марганца. Подходящие металлические промоторы могут быть выбраны из групп 7-10 периодической таблицы элементов. Марганец, железо, рений и благородные металлы группы 8-10 являются особенно подходящими в качестве промоторов и преимущественно используются в виде соли или гидроксида.

Промотор, если он присутствует в катализаторе, обычно содержится в количестве от 0,001 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. материала носителя, предпочтительно от 0,05 до 20, более предпочтительно от 0,1 до 15. Однако следует учитывать, что оптимальное количество промотора может изменяться в зависимости от соответствующих элементов, служащих в качестве промотора.

Наиболее подходящий катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и цирконий в качестве промотора. Другой наиболее подходящий катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и марганец и/или ванадий в качестве промотора. Если катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и марганец и/или ванадий в качестве промотора, то атомное отношение кобальт:(марганец+ванадий) предпочтительно составляет по меньшей мере 12:1.

В варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора также дополнительно разделяется по меньшей мере на три стадии. На стадии I описанные выше стадии (i) и (ii) повторяют несколько раз, чтобы получить первый слой, имеющий отверстия ступенчатой формы в первом направлении. На стадии II стадии (i) и (ii) повторяют несколько раз, чтобы получить второй слой (на первом слое), имеющий отверстия ступенчатой формы во втором направлении. На стадии III стадию I и стадию II повторяют по меньшей мере один раз для образования катализатора. Предпочтительно указанные первое и второе направления пересекаются. Предпочтительно первое и второе направления по существу перпендикулярны друг относительно друга.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор для проведения реакции Фишера-Тропша содержит матричный материал и каталитический материал, при этом катализатор содержит каналы ступенчатой формы, через которые может протекать синтез-газ, содержащий водород и монооксид

углерода. Геометрия каналов приводит к хорошим свойствам переноса тепла. Ступенчатая форма также способствует случайному и турбулентному потоку, который желателен в реакторе синтеза Фишера-Тропша для обеспечения хорошего смешивания реагентов. Открытая конструкция катализатора по настоящему изобретению также уменьшает перепад давления во время работы реактора Фишера-Тропша.

Матричный материал предпочтительно выбирают из группы, состоящей из стали, предпочтительно нержавеющей стали, титана, алюминия, тугоплавких оксидов, таких как оксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния и их смесей.

Катализатор по настоящему изобретению может быть получен с помощью способа по настоящему изобретению. Благодаря улучшенным свойствам катализатора он может успешно использоваться при проведении реакции Фишера-Тропша, как описано ранее.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор имеет свободный объем более 60%, предпочтительно более 70%, более предпочтительно более 80%. Этот высокий свободный объем также сопровождается преимуществом значительного уменьшения перепада давления по сравнению, например, с многотрубным реактором со слоем экструдатов катализатора или гранул.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор имеет удельную поверхность 1000-5000 м²/м³ катализатора. Такая удельная поверхность обеспечивает хорошую конверсию реагентов в катализаторе при сохранении хороших свойств теплопередачи.

В варианте осуществления настоящего изобретения каталитический материал присутствует в виде слоя на стенке канала и предпочтительно имеет толщину слоя от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от примерно 5 до примерно 200 мкм. С помощью способа по настоящему изобретению достигается превосходное регулирование толщины слоя.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор содержит несколько каналов, через которые текучая среда может протекать, причем указанные каналы имеют ступенчатую форму, предпочтительно указанные каналы соединены друг с другом таким образом, что текучая среда может перетекать из одного канала в другой канал.

Изобретение относится также к трубе реактора, содержащей катализатор по настоящему изобретению, где один или несколько катализаторов плотно прилегают к трубе реактора или где указанная труба содержит несколько катализаторов по настоящему изобретению, образующих составной слой.

В трубе реактора катализатор может присутствовать в виде одной или нескольких частей, которые вместе образуют конструкцию, плотно прилегающую к трубе реактора. Например, можно уложить несколько катализаторов по настоящему изобретению один поверх другого и/или рядом друг с другом в трубе реактора, упрощая загрузку трубы. Поскольку катализатор плотно прилегает к реакторной трубе, катализатор будет оставаться на месте в процессе работы. Под "плотно прилегает" имеется в виду, что размер катализатора таков, по сравнению с размерами трубы реактора, что в процессе работы текучая среда вряд ли обойдет катализатор через возможное отверстие, существующее между стенкой трубы реактора и катализатором. В случае если отверстие между катализатором и стенкой реактора слишком велико, текучая среда, протекающая через трубу реактора, предпочтительно будет обходить катализатор, поскольку она встречает меньшее сопротивление между катализатором и стенкой реактора, чем при протекании через катализатор. Таким образом, для того, чтобы максимально увеличить использование катализатора, отверстие должно быть таким, чтобы свести к минимуму обход.

Настоящее изобретение также относится к способу получения углеводородов, предпочтительно с помощью реакции Фишера-Тропша, включающему в себя стадию подачи реакционной текучей среды, предпочтительно газа, содержащего водород и монооксид углерода (часто называемого сингазом), к катализатору по настоящему изобретению. Предпочтительно указанная реакционная среда подается в трубу реактора по настоящему изобретению. Преимущество использования катализатора по настоящему изобретению в реакции Фишера-Тропша заключается в том, что охлаждение реакционной зоны является более эффективным.

Продукты синтеза Фишера-Тропша могут варьировать от метана до тяжелых углеводородов. Предпочтительно получение метана сводится к минимуму, и существенная часть образованных углеводородов имеет длину углеродной цепи по меньшей мере 5 атомов углерода. Предпочтительно количество углеводородов C₅⁺ составляет по меньшей мере 60 мас.% от совокупного продукта, более предпочтительно по меньшей мере 70 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%. Конверсия СО во всем процессе составляет предпочтительно по меньшей мере 50%.

Продукты, полученные в соответствии со способом изобретения, могут быть переработаны с помощью конверсии углеводородов и способов разделения, известных в области техники, для получения целевых углеводородных фракций. Подходящими процессами являются, например, гидрокрекинг, гидроизомеризация, гидрирование и каталитическая депарафинизация. Целевые углеводородные фракции представляют собой, например, LPG, нафту, сырье для детергентов, растворители, буровые растворы, керосин, газойль, базовое масло и воск.

Прилагаемая формула изобретения также образует часть данного описания.

На фигурах представлены варианты осуществления настоящего изобретения. На фиг. 1 и 2 показан

катализатор по настоящему изобретению. Катализатор содержит матричный материал (1) и каталитический материал (2). Как показано на фиг. 1, каталитический материал присутствует на стенке канала и может рассматриваться как стенка канала. Поскольку реакционная текучая среда течет по обеим сторонам стенки А и В, каталитический материал присутствует на обеих сторонах.

На фиг. 1 и 2 представлены две смежные стенки А и В канала. Ступенчатая форма стенок канала отчетливо видна. Кроме того, показано, что первая стенка А канала и вторая смежная стенка В канала пересекаются. Дополнительно на фиг. 2 показано, как две смежные стенки могут быть ориентированы друг по отношению к другу.

На фиг. 3 показана более сложная конструкция, повторяющая стенки, изображенные на фиг. 1 и 2. Как можно видеть на фиг. 3, имеется несколько стенок А и В канала, идущих в направлениях I и II соответственно. Две противоположные стенки А образуют канал, идущий в направлении I, и две противоположные стенки В образуют канал, идущий в направлении II. Данная конструкция также позволяет текучей среде течь из канала, образованного двумя слоями А, в канал, образованный двумя смежными слоями В.

На фиг. 4 показан катализатор по настоящему изобретению с более сложной конструкцией. Конструкция может быть изготовлена таким образом, что она имеет по существу круглую форму и подогнана к трубе реактора.

Изобретение будет далее проиллюстрировано следующими неограничивающими примерами.

Примеры

Пример 1. Получение катализатора.

Подложки ступенчатой формы получали с помощью 3D-печати. Используемым 3D принтером был CONCEPT Laser M2. Принтер может быть запрограммирован на печать подложки, показанной на одной из фигур.

В целом компьютер может быть запрограммирован для осуществления работы принтера таким образом, что он будет выпускать подложку, осуществляя стадии:

- (i) формирование слоя матричного материала из порошка или пасты;
- (ii) связывание или сплавление порошка или пасты в указанном слое в соответствии с заданным образом;
- (iii) повторение (i) и (ii) слой за слоем, с образованием катализатора, в котором каждый последующий слой связан или сплавлен с предыдущим слоем. С помощью повторения этих стадий несколько раз может быть получена конструкция (подложка), имеющая каналы ступенчатой формы, которые соответствуют каналам катализатора по настоящему изобретению.

В данном примере две подложки были изготовлены в соответствии с данным способом. Конструкция одной подложки была получена из диоксида титана и другой - из оксида алюминия.

Подложки, полученные в примере 1 выше, приводили в контакт с водной суспензией в процессе вакуумного нанесения покрытия.

Суспензия состояла из:

1968 г смеси из

1446 г диоксида титана, 750 г гидроксида кобальта и промотора, 850 г воды;

350 г связующего (аммонийной соли титанатного хелата молочной кислоты, Tyzor® от DuPont);

3,2 г Triton X-45;

2250 г воды.

Подложки с нанесенным покрытием сушили и прокаливали.

Пример 2. Синтез углеводов.

Катализаторы, полученные в примере 1, восстанавливали и направляли в синтез Фишера-Тропша. Условия, при которых проводилась реакция Фишера-Тропша, указаны в таблице. Сравнительные примеры основаны на экструдатах и хорошо известны в области техники. Они могут быть получены, как описано в WO 97/00231, и могут быть экструдированы в соответствии с WO 2012/084788.

Форма катализатора/носитель	Сравнение	Образец 1	Сравнение	Образец 2
	Экструдат	Ступенчатая (оксид алюминия)	Экструдат	Ступенчатая (диоксид титана)
Температура, К (°C)	488 (214,9)	488 (214,9)	488 (214,9)	488 (214,9)
Отношение H ₂ /CO	1,9	1,9	1,9	1,9
Давление сингаза	19	19	18	18
Конверсия CO	78	78	70	70
WTY	160	687	156	324
Селективность по C ₅₊ , % масс.	60	85	59	89
Селективность по CO ₂ (%)	2,2	0,8	2,3	5,1

Из результатов примера 2 видно, что селективность по C₅₊ гораздо выше для двух катализаторов согласно настоящему изобретению.

Пример 3. Получение катализатора.

Катализатор по настоящему изобретению может быть получен с помощью трафаретного принтера XH STS от ASYS EKRA. Принтер может быть запрограммирован на печать катализатора, показанного на одной из фигур.

В целом принтер будет изготавливать катализатор, где катализатор имеет каналы для сквозного течения реакционной текучей среды, и указанные каналы имеют стенки, причем указанные стенки содержат каталитический материал, с помощью осуществления способа, включающего в себя стадии:

- (i) формирование слоя каталитического материала и матричного материала;
- (ii) связывание или сплавление порошка или пасты в указанном слое в соответствии с заданным образцом;
- (iii) повторение (i) и (ii) слой за слоем, с образованием катализатора, в котором каждый последующий слой связан или сплавлен с предыдущим слоем.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащий матричный материал (1) и каталитический материал (2), при этом катализатор содержит каналы ступенчатой формы, выполненные с возможностью протекания через них синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, при этом смежные каналы ступенчатой формы ориентированы перекрестно, при этом каналы ступенчатой формы, образованные противоположными стенками ступенчатой формы, выполнены в виде ступеней таким образом, что текучая среда, проходящая через катализатор, движется вверх/вниз по ступеням лестницы, и смежные перекрещивающиеся каналы связаны друг с другом таким образом, что текучая среда может перетекать из одного канала в смежный канал в области их пересечения.

2. Катализатор по п.1, в котором катализатор имеет свободный объем более 60%, предпочтительно более 70%, более предпочтительно более 80% относительно объема реактора.

3. Катализатор по любому из пп.1-2, в котором катализатор имеет удельную поверхность 1000-5000 м²/м³.

4. Катализатор по любому из пп.1-3, в котором каталитический материал присутствует в виде слоя на стенке канала и предпочтительно имеет толщину слоя от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от примерно 5 до 200 мкм и наиболее предпочтительно от 10 до 100 мкм.

5. Катализатор по любому из пп.1-4, в котором каталитический материал содержит материал носителя катализатора, при этом материал носителя катализатора выбран из группы, состоящей из тугоплавких оксидов, металлов или их смесей.

6. Катализатор по любому из пп.1-5, в котором каталитический материал содержит каталитически активный компонент, который выбран из группы, состоящей из кобальта, железа, рутения и их смесей, предпочтительным является кобальт.

7. Катализатор по любому из пп.1-6, в котором каталитический материал содержит промотор, причем промотор предпочтительно выбран из группы, состоящей из циркония, марганца, ванадия, рения, платины, палладия и их смесей, предпочтительно марганца, ванадия и их смесей.

8. Способ получения катализатора по любому из пп.1-7, в котором каналы ступенчатой формы имеют стенки, указанные стенки содержат каталитический материал, при этом указанный способ включает в себя стадии:

- (i) формирование слоя матричного материала с помощью обеспечения порошка или пасты;
- (ii) связывание или сплавление порошка или пасты в указанном слое в соответствии с заданным образцом;

(iii) повторение (i) и (ii) слой за слоем с образованием конструкции, в которой каждый последующий слой связан или сплавлен с предыдущим слоем, образуя конструкцию, содержащую каналы ступенчатой формы, выполненные с возможностью протекания через них синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, при этом каналы ступенчатой формы, образованные противоположными стенками ступенчатой формы, выполнены в виде ступеней таким образом, что текучая среда, проходящая через катализатор, движется вверх/вниз по ступеням лестницы, и смежные перекрещивающиеся каналы связаны друг с другом таким образом, что текучая среда может перетекать из одного канала в смежный канал в области их пересечения,

в котором стадии (i)-(iii) выполняют с помощью 3D-принтера и в котором каталитически активный материал вводят на стадии (i) в виде порошка или пасты или в котором каталитически активный материал вводят после получения конструкции на стадии (iii) посредством нанесения суспензии, содержащей каталитически активный материал, на конструкцию для получения катализатора.

9. Способ по п.8, в котором каждый слой, полученный на стадии (i), содержит отверстия, причем отверстия слоев, полученных на стадии (i), вместе образуют один или несколько каналов катализатора, полученного на стадии (iii).

10. Способ по п.8 или 9, в котором на стадии (i) каталитический материал (2) вводят таким образом, что он граничит с отверстиями, и предпочтительно вводят таким образом, что каталитический материал

(2) присутствует только между отверстиями и матричным материалом (1).

11. Способ по любому из пп.8-10, в котором на стадии (iii) стадии (i) и (ii) повторяют таким образом, что каналы катализатора имеют ступенчатую форму.

12. Способ по любому из пп.8-11, где способ может быть разделен по меньшей мере на три стадии, на которых

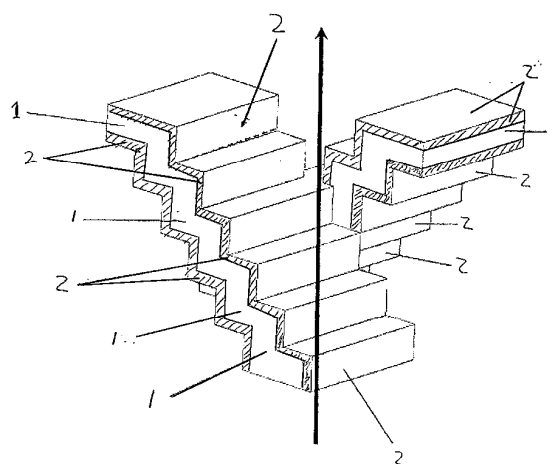
на стадии I стадии (i) и (ii) повторяют несколько раз, чтобы получить первый слой (A), имеющий отверстия ступенчатой формы в первом направлении (I);

на стадии II стадии (i) и (ii) повторяют несколько раз, чтобы получить второй слой (B) (на первом слое), имеющий отверстия ступенчатой формы во втором направлении (II);

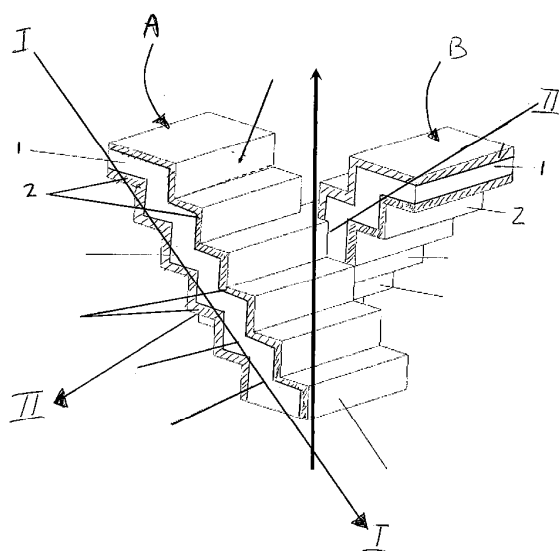
на стадии III стадию I и стадию II повторяют по меньшей мере один раз для образования конструкции; при этом указанное первое и второе направление пересекаются, предпочтительно первое и второе направления по существу перпендикулярны друг другу.

13. Труба реактора, содержащая катализатор по любому из пп.1-8, где один или несколько катализаторов плотно прилегают к трубе реактора.

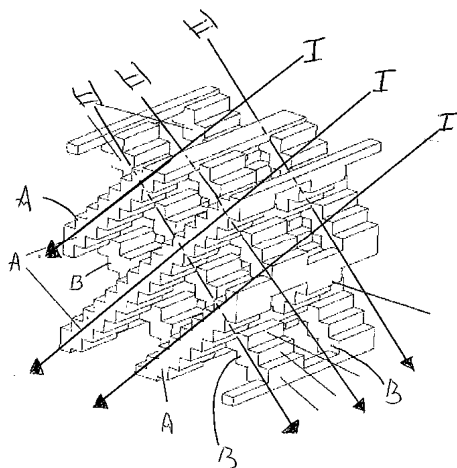
14. Способ получения углеводородов с помощью реакции Фишера-Тропша, включающий в себя стадию подачи газа, содержащего водород и монооксид углерода, к катализатору по любому из пп.1-6.



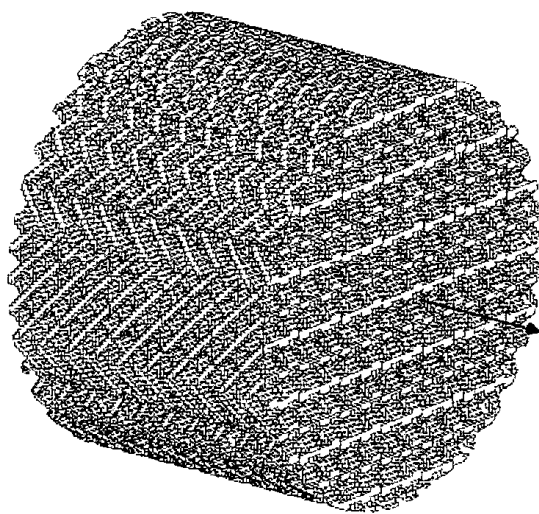
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

