

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038786

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.19

(21) Номер заявки
201990516

(22) Дата подачи заявки
2017.08.18

(51) Int. Cl. *B01J 38/10* (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/94 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)

(54) СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА ФИШЕРА-ТРОПША

(31) 1614363.8

(32) 2016.08.23

(33) GB

(43) 2019.09.30

(86) PCT/EP2017/070917

(87) WO 2018/036919 2018.03.01

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

(56) US-B1-6486220
US-A1-2004192989
US-A1-2004059008
EP-A1-1920836
US-A1-2005124706
US-A1-2013210939
WO-A1-2010070475
US-A1-2010304955
US-A-5958985

(72) Изобретатель:
Фергюсон Юэн Джеймс, Охеда Пинед
Мануэль, Патерсон Александер
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) Описан способ обработки катализатора, предназначенной для улучшения рабочих характеристик, и точнее способ обработки катализатора Фишера-Тропша с использованием обладающего высокой концентрацией водорода синтез-газа, предназначенной для улучшения рабочих характеристик катализатора.

038786

B1

038786

B1

Настоящее изобретение относится к способу обработки катализатора, предназначенному для улучшения рабочих характеристик, и точнее к способу обработки катализатора Фишера-Тропша с использованием водорода или обладающего высокой концентрацией водорода синтез-газа, предназначенному для улучшения рабочих характеристик катализатора.

Превращение синтез-газа в углеводороды способом Фишера-Тропша известно в течение многих лет. Способ Фишера-Тропша был открыт в начале 1920-х годов двумя немецкими учеными, Францем Фишером и Гансом Тропшем. В способе Фишера-Тропша смесь водорода и монооксида углерода, полученную из угля, метана или биомассы, превращают в жидкое топливо. Возрастающая важность обеспечения альтернативных источников энергии привела к возобновлению интереса к способу Фишера-Тропша как к одному из наиболее привлекательных прямых и экологически приемлемых путей получения высококачественного транспортного топлива.

Уменьшение каталитической активности или селективности с течением времени остается проблемой и продолжает вызывать затруднения в промышленных каталитических процессах. Затраты на замену катализатора и остановку технологического процесса в промышленности ежегодно составляют миллиарды долларов. Поэтому сохраняется необходимость улучшения рабочих характеристик катализаторов, использующихся в промышленных каталитических процессах.

Настоящее изобретение относится к способу обработки катализатора Фишера-Тропша, предназначенному для улучшения рабочих характеристик, и точнее к способу обработки катализатора Фишера-Тропша с использованием водорода при высокой концентрации, например обладающего высокой концентрацией водорода синтез-газа, предназначенному для улучшения рабочих характеристик катализатора. Точнее настоящее изобретение относится к способу обработки катализатора Фишера-Тропша, проводимому без его извлечения из реактора для проведения синтеза Фишера-Тропша. Типичные катализаторы Фишера-Тропша, которые можно обработать в соответствии со способом, раскрытым в настоящем изобретении, включают, но не ограничиваются только ими, катализаторы Фишера-Тропша на основе кобальта, такие как катализаторы Co/ZnO , Co/TiO_2 и Co/Mn/TiO_2 .

Настоящее изобретение относится к способу улучшения рабочих характеристик катализатора Фишера-Тропша, включающему стадии:

(а) введение катализатора во взаимодействие с водородом или синтез-газом при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 200 до примерно 450°C, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, и при ЧОСГ (часовая объемная скорость газа), находящейся в диапазоне от примерно 500 до примерно 5000 ч⁻¹, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч, с получением восстановленного катализатора;

(b) введение восстановленного катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с синтез-газом, содержащим смесь H_2 :CO при отношении количеств, находящемся в диапазоне от примерно 1:1 до примерно 2,1:1, в реакторе для синтеза Фишера-Тропша при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, предпочтительно в диапазоне от примерно 10 до примерно 42 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной более 1000 ч⁻¹, при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 100 до примерно 280°C;

(с) увеличение отношения количеств H_2 :CO в синтез-газе до составляющего, равного не менее 3:1, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 3:1 до примерно 10:1, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 30 до примерно 42 бар избыточного давления, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч, при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 160 до примерно 250°C, и при ЧОСГ, находящейся в диапазоне от примерно 1000 до примерно 8000 ч⁻¹;

(d) уменьшение отношения количеств H_2 :CO в синтез-газе до находящегося в диапазоне от примерно 1:1 до примерно 2,1:1, при ЧОСГ, равной примерно 1250 ч⁻¹, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 30 до примерно 42 бар избыточного давления, и при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 160 до примерно 280°C.

Другим вариантом осуществления является способ улучшения рабочих характеристик катализатора Фишера-Тропша, включающий стадии:

(а) введение катализатора во взаимодействие с водородом или синтез-газом при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 200 до примерно 450°C, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, находящейся в диапазоне от примерно 500 до примерно 5000 ч⁻¹, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч, с получением восстановленного катализатора;

(b) введение восстановленного катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с синтез-газом, содержащим смесь H_2 :CO при отношении количеств, находящемся в диапазоне от примерно 1:1 до примерно 2,1:1, в реакторе для синтеза Фишера-Тропша при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, предпочтительно в диапазоне от примерно 10 до примерно 42 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной более 1000 ч⁻¹, при температуре, нахо-

дящейся в диапазоне от примерно 100 до примерно 280°C;

(с) замена синтез-газа на чистый водород или на смесь водород/азот при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 30 до примерно 42 бар избыточного давления, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч, при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 160 до примерно 250°C, и при ЧОСГ, находящейся в диапазоне от примерно 1000 до примерно 8000 ч⁻¹;

(d) уменьшение концентрации водорода и восстановление отношения количеств H₂:CO в синтез-газе до находящегося в диапазоне от примерно 1:1 до примерно 2,1:1, при ЧОСГ, равной примерно 1250 ч⁻¹, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 30 до примерно 42 бар избыточного давления, и при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 160 до примерно 280°C.

Другим вариантом осуществления является способ улучшения рабочих характеристик катализатора Фишера-Тропша, включающий стадии:

(а) введение катализатора во взаимодействие с H₂ или синтез-газом при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 200 до примерно 450°C, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, находящейся в диапазоне от примерно 500 до примерно 5000 ч⁻¹, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч, с получением восстановленного катализатора;

(b) введение восстановленного катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с синтез-газом, содержащим смесь H₂:CO при отношении количеств, составляющем от примерно 1:1 до примерно 2:1, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, предпочтительно в диапазоне от примерно 10 до примерно 42 бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной более 1000 ч⁻¹, при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 100 до примерно 280°C, более предпочтительно от примерно 100 до примерно 240°C и наиболее предпочтительно от примерно 100 до примерно 230°C;

(с) удаление CO из синтез-газа, использующегося на стадии (b), в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч;

(d) повторное введение CO для получения синтез-газа, обладающего отношением количеств H₂:CO, находящимся в диапазоне от примерно 1:1 до примерно 2,1:1, при ЧОСГ, равной примерно 1250 ч⁻¹, при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 30 до примерно 42 бар избыточного давления, и при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 160 до примерно 280°C, более предпочтительно от примерно 160 до примерно 240°C и наиболее предпочтительно от примерно 160 до примерно 230°C.

Настоящее изобретение относится к новому способу, с помощью которого улучшенные рабочие характеристики катализатора Фишера-Тропша могут быть обеспечены путем обработки с использованием водорода при высокой концентрации, проводимой во время работы реактора. В частности, это может включать обработку загрузкой, содержащей чистый водород, или загрузкой, содержащей водород, разбавленный инертным газом, таким как азот, обработку с использованием содержащей синтез-газ загрузки, обладающей высоким отношением количеств H₂:CO, составляющим не менее 3:1, обычно более 3:1, и чаще находящимся в диапазоне от примерно 3:1 до примерно 10:1, например, от 6:1 до 10:1; альтернативно обработку с использованием водорода при высокой концентрации, проводимую во время работы реактора, можно провести путем удаления монооксида углерода из содержащей синтез-газ загрузки. Результатом обработки находящегося в реакторе катализатора с использованием водорода при высокой концентрации, например обработки синтез-газом, обладающим высоким отношением количеств H₂:CO, является улучшение катализатора путем придания ему сохраняющихся в течение длительного времени рабочих характеристик, а не кратковременное улучшение его рабочих характеристик. Эту обработку обладающим высокой концентрацией водорода синтез-газом или обработку водородом, предлагаемую в настоящем изобретении, можно проводить вскоре после запуска реакции Фишера-Тропша, например в течение промежутка времени, находящегося в диапазоне от 1 до 1000 ч, более предпочтительно от 100 до 500 ч и наиболее предпочтительно от 100 до 300 ч, во время работы реактора без необходимости выключения всей установки.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что проведение обработки с использованием водорода при высокой концентрации, например обработки с использованием обладающего высокой концентрацией водорода синтез-газа или чистого водорода, необязательно разбавленного инертным газом, улучшает рабочие характеристики катализатора, и было показано, что это, возможно, обеспечивает лучшие рабочие характеристики, чем первоначальные характеристики свежего катализатора, что является улучшением активности катализатора, а не "очисткой" катализатора, которая является обычной при проведении способов регенерации.

Способом, предлагаемым в настоящем изобретении, можно обработать любой катализатор, подходящий для использования для синтеза Фишера-Тропша. В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор содержит пористый материал подложки и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей кобальт, железо, никель, рутений или родий. В способе Фишера-Тропша катализаторы на основе кобальта можно использовать для получения углеводородов из синтез-газа, при этом образование метана не является предпочтительным, однако после проведения рабочего цикла в течение

некоторого времени при старении катализатора селективность образования метана может увеличиться. Таким образом, в некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор Фишера-Тропша может быть выбран из числа катализаторов Фишера-Тропша на основе кобальта. В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор Фишера-Тропша может быть выбран из группы, включающей Co/ZnO , Co/TiO_2 или Co/Mn/TiO_2 .

Реактором Фишера-Тропша может являться реактор с неподвижным слоем, трубчатый реактор, суспензионный реактор, такой как корпусной реактор или трубчатый петлевой реактор.

До проведения реакции синтеза Фишера-Тропша катализатор Фишера-Тропша необходимо превратить в его активную форму путем проведения стадии восстановления. Стадия восстановления включает обработку катализатора Фишера-Тропша содержащим водород газом, таким как синтез-газ, или водородом, обычно водородом, необязательно разбавленным инертным газом, с целью восстановления содержащегося в катализаторе каталитически активного металла, такого как кобальт, содержащийся в катализаторе Фишера-Тропша на основе кобальта, с получением его активной формы - металлического кобальта.

В некоторых или во всех вариантах осуществления на стадии (a) катализатор восстанавливают в реакторе для синтеза Фишера-Тропша.

В некоторых или во всех вариантах осуществления после проведения стадии (a) и до проведения стадии (b) катализатор пассивируют.

В некоторых или во всех вариантах осуществления после проведения стадии (a) и до проведения стадии (b) катализатор пассивируют, затем до проведения стадии (b) пассивированный катализатор можно загрузить в реактор для синтеза Фишера-Тропша.

Типичный способ превращения синтез-газа в углеводороды, проводимый в суспензионном реакторе или в реакторе с неподвижным слоем в присутствии катализатора Фишера-Тропша, включает загрузку катализатора в реактор, активацию катализатора Фишера-Тропша восстановительным газом, содержащим водород и инертный газ, при температуре, равной от примерно 200 до примерно 450°C, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, предпочтительно находящегося в диапазоне от примерно 1 до примерно 24 ч, и введение активированного катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с синтез-газом в реакторе с неподвижным слоем, трубчатом реакторе или суспензионном реакторе (например, корпусном реакторе или трубчатом петлевом реакторе) для получения углеводородов из синтез-газа.

Предпочтительно, если реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне от примерно 100 до примерно 40000 ч⁻¹, более предпочтительно от примерно 1000 до примерно 30000 ч⁻¹, наиболее предпочтительно от примерно 1250 до примерно 10000 ч⁻¹ при нормальной температуре и давлении (НТД) в пересчете на объем загрузки синтез-газа при НТД.

Способ Фишера-Тропша проводят при температуре, находящейся в диапазоне от примерно 100 до примерно 280°C, например от примерно 100 до примерно 240°C или от примерно 100 до примерно 230°C, предпочтительно, если способ Фишера-Тропша проводят при температуре, равной от примерно 160 до примерно 280°C, более предпочтительно от примерно 160 до примерно 240°C и наиболее предпочтительно от примерно 160 до примерно 230°C.

Способ Фишера-Тропша проводят при давлении, находящемся в диапазоне от примерно 0 до примерно 50 бар избыточного давления, обычно от примерно 10 до примерно 45 бар избыточного давления, например от примерно 15 до примерно 45 бар избыточного давления, предпочтительно в диапазоне от примерно 10 до примерно 42 бар избыточного давления, например от примерно 30 до примерно 42 бар избыточного давления.

Синтез-газ можно получить по любой методике, известной в данной области техники. Неограничивающие примеры методик, которые можно использовать, включают частичное окисление углеводородов, паровой риформинг, риформинг с использованием нагретого газа, риформинг с использованием микроканального реактора, риформинг с использованием плазмы, автотермический риформинг, каталитическое частичное окисление, например, каталитическое частичное окисление углеводородов в микроструктурированном реакторе (как это в качестве примера описано в публикации "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, pages 187-196), или проводимое при непродолжительном времени контакта каталитическое частичное окисление углеводородного сырья (как это описано в EP 0303438), по методике с использованием "компактной установки для риформинга" (как это описано в публикациях "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (September 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (August 2000); WO 99/02254 и WO 200023689), или любую их комбинацию.

Восстановленный катализатор вводят во взаимодействие с синтез-газом в реакторе Фишера-Тропша при условиях проведения реакции в течение промежутка времени, достаточного для обеспечения установившегося режима работы, обычно составляющего порядка нескольких сотен часов при реалистичных для промышленности условий реакции ФТ (Фишер-Тропш), описанных выше, и температуру регулируют для обеспечения определенной степени превращения монооксида углерода, обычно она может составлять примерно от 50 до 65%.

Предпочтительно, если углеводороды, полученные путем взаимодействия синтез-газа с катализатором Фишера-Тропша, представляют собой смесь углеводородов, большинство из которых обладают длинной цепью, составляющей более 5 атомов углерода. Более предпочтительно, если углеводороды представляют собой смесь углеводородов, большинство из которых обладают длинами цепей, составляющими от 5 примерно до 100 атомов углерода. Предпочтительно, если большая часть, например более 60 мас.% углеводородов, обладают длинами цепей, составляющими от 5 до 30 атомов углерода.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что селективность образования метана уменьшается при обработке катализатора обладающим высоким содержанием водорода потоком газа, например обладающим высоким содержанием водорода синтез-газом, т.е. обладающим отношением количеств $H_2:CO$, составляющим не менее 3, таким как от 6 до 10, и вплоть до использования чистого водорода, *in situ* после некоторого времени протекания реакции (т.е. обработки содержащей синтез-газ загрузкой Фишера-Тропша при условиях проведения реакции). Условиями проведения обработки с использованием водорода при высокой концентрации обычно являются следующие: давление, равное от примерно 30 до 42 бар избыточного давления, промежуток времени, составляющий не менее 1 ч, например находящийся в диапазоне от примерно 1 до примерно 48 ч, предпочтительно от примерно 1 до примерно 24 ч и более предпочтительно от примерно 12 до примерно 24 ч, температура, равная от примерно 160 до примерно 250°C, например от примерно 180 до примерно 220°C.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что селективность образования метана уменьшается до уровня, даже более низкого, чем первоначальный уровень, что указывает на улучшение внутренних характеристик самого катализатора, а не просто на его регенерацию/очистку (преимуществом является не просто "временное резкое улучшение"). Показано, что благоприятные рабочие характеристики сохраняются в течение тысяч часов, и также замечено, что повторение обработки позднее при проведении рабочего цикла оказывает лишь незначительное воздействие, это означает, что произошло существенное изменение/улучшение катализатора, а не очистка инактивированного катализатора.

Другие преимущества включают возможность обработки катализатора *in situ*, отсутствие необходимости полного выключения установки.

Эту обработку с использованием водорода при высокой концентрации можно использовать для улучшения катализатора с целью улучшения его рабочих характеристик и/или срока службы катализатора или ее можно использовать для улучшения рабочих характеристик обладающего неудовлетворительными характеристиками катализатора.

Обработка с использованием водорода при высокой концентрации обеспечивает катализатору дополнительную стабильность в течение последующих часов проведения рабочего цикла. В случае если до проведения обработки катализатор являлся инактивированным, то после обработки он обладает более высокой стабильностью, так что превращение протекает более стабильно и нет необходимости быстрого повышения рабочей температуры для поддержания необходимой степени превращения. Замечено, что катализаторы, которые являлись инактивированными до обработки, после ее проведения являлись более устойчивыми, менее подверженными инактивации.

В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит пористый материал на основе диоксида титана и дополнительно содержит по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей кобальт, железо, никель, рутений или родий, предпочтительно кобальт.

Катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит пористый экструдированный материал на основе диоксида титана и дополнительно содержит по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей кобальт, железо, никель, рутений или родий, предпочтительно кобальт. Количество содержащегося в катализаторе для синтеза Фишера-Тропша металла в пересчете на элемент предпочтительно составляет от 5,0 до 30,0 мас.%, более предпочтительно от 7,0 до 25,0 мас.%, более предпочтительно от 10 до 20 мас.% в пересчете на полную массу катализатора.

В некоторых или во всех вариантах осуществления, в которых катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит пористый экструдированный материал на основе диоксида титана, пористый экструдированный материал содержит мезопоры и макропоры, предпочтительно, если пористый экструдированный материал на основе диоксида титана может содержать мезопоры, обладающие диаметром, равным от 2 до 50 нм, например от 5 до 50 нм, предпочтительно от 15 до 45 нм или от 20 до 45 нм, более предпочтительно от 25 до 40 нм или 30 до 40 нм.

В некоторых или во всех вариантах осуществления пористый экструдированный материал на основе диоксида титана обладает полным объемом пор, равным не менее 0,10 мл/г, предпочтительно не менее 0,20 мл/г, более предпочтительно не менее 0,30 мл/г. Верхнее предельное значение полного объема пор не является критически важным при условии, что материал остается достаточно устойчивым для его использования в качестве подложки для катализатора. В контексте настоящего изобретения особенно предпочтительными диапазонами значений полного объема пор для пористого экструдированного материала на основе диоксида титана, содержащего мезопоры и макропоры, являются составляющие от 0,10 до 1,00 мл/г, например от 0,20 до 1,00 мл/г, от 0,20 до 0,90 мл/г или от 0,20 до 0,70 мл/г.

В некоторых или во всех вариантах осуществления пористый экструдированный материал на осно-

ве диоксида титана, содержащий мезопоры и макропоры, обладает площадью поверхности, равной не менее $5 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно не менее $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Верхнее предельное значение площади поверхности не является критически важным при условии, что материал является подходящим для предполагаемого использования, например, в качестве подложки для катализатора. Особенно предпочтительным диапазоном значений площади поверхности для пористого экструдированного материала на основе диоксида титана, содержащего мезопоры и макропоры, является составляющий от 30 до $60 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 40 до $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако в контексте настоящего изобретения площадь поверхности катализатора не является критически важной, поскольку подложки на основе оксида цинка могут обладать значительно меньшими площадями поверхностей и многие подложки на основе оксида алюминия и диоксида кремния могут обладать значительно большими площадями поверхностей.

Пористый экструдированный материал на основе диоксида титана, содержащий мезопоры и макропоры, можно получить с использованием любой подходящей формы оксида титана, например диоксида титана (регистрационный № CAS: 13463-67-7), диоксида титана в форме анатаза (регистрационный № CAS: 1317-70-0), диоксида титана в форме рутила (регистрационный № CAS: 1317-80-2), диоксида титана в форме брукита (регистрационный № CAS: 98084-96-9) и их смесей или композитов.

Если пористый экструдированный материал на основе диоксида титана, содержащий мезопоры и макропоры, предназначен для использования в качестве подложки для катализатора, то предпочтительно, если он в основном не содержит посторонних металлов или элементов, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на каталитическую активность системы. Таким образом, предпочтительные пористые экструдированные материалы на основе диоксида титана, содержащие мезопоры и макропоры, предпочтительно обладают чистотой, составляющей не менее 95% (мас./мас.), более предпочтительно, если они обладают чистотой, составляющей не менее 99% (мас./мас.). Количество примесей предпочтительно составляет менее 1% (мас./мас.), более предпочтительно менее 0,6% (мас./мас.) и наиболее предпочтительно менее 0,3% (мас./мас.). Предпочтительно, если оксид титана, из которого получен пористый экструдированный материал на основе диоксида титана, обладает чистотой, подходящей для обеспечения указанной выше предпочтительной чистоты готового экструдированного продукта.

Катализатор для синтеза Фишера-Тропша может дополнительно содержать один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, связующих или средств, придающих прочность. Промоторы обычно добавляют для содействия восстановлению оксида металла с образованием чистого металла, например оксида кобальта с образованием металлического кобальта, предпочтительно при пониженных температурах. Предпочтительно, если один или большее количество промоторов выбраны из группы, включающей рений, рутений, платину, палладий, молибден, вольфрам, бор, цирконий, галлий, торий, марганец, лантан, церий и их смеси. Если промоторы используют, то промотор обычно используют при отношении количества атомов металла к количеству атомов промотора, составляющем вплоть до 250:1, более предпочтительно вплоть до 125:1, еще более предпочтительно вплоть до 25:1 и наиболее предпочтительно 10:1.

В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор для синтеза Фишера-Тропша можно получить путем включения раствора по меньшей мере одного термически разлагающегося соединения кобальта, железа, никеля, рутения или родия в способ получения пористого экструдированного материала на основе диоксида титана, т.е. путем добавления раствора по меньшей мере одного термически разлагающегося соединения кобальта, железа, никеля, рутения или родия на любой стадии, проводимой до экструзии гомогенного катализатора. Альтернативно катализатор для синтеза Фишера-Тропша можно получить путем пропитки пористого материала на основе диоксида титана, предпочтительно содержащего мезопоры и макропоры, раствором по меньшей мере одного термически разлагающегося соединения кобальта, железа, никеля, рутения или родия.

Пропитку пористого материала на основе диоксида титана, предпочтительно содержащего мезопоры и макропоры, раствором по меньшей мере одного термически разлагающегося соединения кобальта, железа, никеля, рутения или родия, можно провести по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например путем вакуумной пропитки, пропитки по влагоемкости или погружения в избыточное количество жидкости. Предпочтительно, если пропитывающим раствором может являться водный раствор или неводный органический раствор термически разлагающегося соединения металла. Подходящие неводные органические растворители включают, например, спирты, кетоны, жидкие парафиновые углеводороды и простые эфиры. Альтернативно можно использовать водные органические растворы, например водный спиртовой раствор термически разлагающегося, содержащего металл соединения. Предпочтительно, если раствором термически разлагающегося, содержащего металл соединения является водный раствор.

Подходящими содержащими металл соединениями являются такие, которые после прокаливания могут термически разлагаться с образованием оксида металла или которые после сушки и/или прокаливания можно непосредственно восстановить с получением металла и которые полностью растворимы в пропитывающем растворе. Предпочтительными содержащими металл соединениями являются нитраты, ацетаты или ацетилацетонаты кобальта, железа, никеля, рутения или родия, наиболее предпочтительным является нитрат, например гексагидрат нитрата кобальта.

Другой катализатор для синтеза Фишера-Тропша, подходящий для применения в настоящем изобретении, содержит соосажденные частицы кобальта и цинка. Предпочтительно, если такие катализаторы для синтеза Фишера-Тропша, содержащие соосажденные частицы кобальта и цинка, также обладают средним по объему размером частиц, равным менее 150 мкм, и таким распределением частиц по размерам, что не менее 90% частиц катализатора обладают средним по объему размером, равным среднему размеру частиц, умноженному на 0,4-2,5. При использовании в настоящем изобретении средний по объему размер частиц и распределение частиц по размерам определяют с помощью оборудования для дифракции лазерного излучения с использованием программы прибора Malvern Master sizer MS 20, включающей проводимую в течение 3 мин при мощности, составляющей 25% от максимальной мощности, обработку ультразвуком перед измерением размера частиц; модель расчета: Model Independent; Presentation: 1907.

Катализаторы для синтеза Фишера-Тропша, содержащие соосажденные частицы кобальта и цинка, в частности, можно получить путем соосаждения/смешивания содержащих Co и Zn предшественников. Полученные совместные осадки/смеси (твердые вещества) можно подвергнуть последующей обработке и в заключение восстановить и получить катализатор Co на оксиде цинка. Подходящие примеры совместных осадков включают совместные осадки Co/оксид Zn и Co/карбонат Zn, совместные осадки Co/гидроксид Zn и Co/гидроксикарбонат Zn и их комбинации. Альтернативно смешивание нитратов кобальта с предшественниками оксида цинка дает твердый катализатор, подходящий для применения в настоящем изобретении.

Предпочтительно, если катализаторы для синтеза Фишера-Тропша, содержащие соосажденные частицы кобальта и цинка, в основном состоят из кобальта и оксида цинка. Однако катализатор может содержать один или большее количество других компонентов, таких как компоненты, обычно используемые в катализаторах Фишера-Тропша. Например, такие катализаторы могут содержать один или большее количество промоторов, таких как рутений, гафний, платина, цирконий, палладий, рений, церий, лантан или их комбинации. Если такие промоторы содержатся, то их обычно используют при отношении количества атомов кобальта к количеству атомов промотора, составляющем вплоть до 10:1.

Согласно изобретению установлено, что катализаторы для синтеза Фишера-Тропша, содержащие соосажденные частицы кобальта и цинка, также содержащие по меньшей мере один элемент группы IIIa, предпочтительно при концентрации, равной 0,1-10 мас.% в пересчете на полную массу катализатора, обладают очень благоприятной структурной стабильностью. Предпочтительные элементы группы IIIa включают алюминий (Al), галлий (Ga) и бор (B), из их числа алюминий является особенно предпочтительным.

Подходящие источники ионов цинка или ионов кобальта, применимые для получения катализаторов для синтеза Фишера-Тропша, содержащих соосажденные частицы кобальта и цинка, включают их соли, которые при достаточной концентрации растворимы в кислом растворе и в воде. Предпочтительные примеры таких солей включают нитрат цинка или нитрат кобальта и ацетат цинка или ацетат кобальта, и другие неорганические соли кобальта или цинка, обладающие сходной растворимостью в кислом растворе.

При получении катализаторов для синтеза Фишера-Тропша, содержащих соосажденные частицы кобальта и цинка, компонентами, подходящими для соосаждения с содержащимися ионами кобальта и ионами цинка, являются неорганические соли и органические соли, которые при достаточной концентрации растворимы в водном щелочном растворе, такие как гидроксиды, карбонаты, мочевины, изоцианаты и любые другие соли, которые можно использовать в качестве источника основания и которые можно растворить в воде или в щелочном растворе. Предпочтительные примеры таких солей включают карбонат аммония, бикарбонат аммония и другие неорганические или органические карбонаты, которые обладают, по меньшей мере, сходной растворимостью в щелочном растворе. При смешивании солей кобальта и цинка часто используют нитрат кобальта и оксид цинка с целью получения композиции основного катализатора.

При получении катализаторов для синтеза Фишера-Тропша, содержащих соосажденные частицы кобальта и цинка, предпочтительно, если во время проведения процедуры соосаждения температура находится в диапазоне от 5 до 98°C, более предпочтительно в диапазоне от 115 до 75°C.

В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор для синтеза Фишера-Тропша находится в виде формованных частиц, предпочтительно, если катализатор для синтеза Фишера-Тропша обладает симметричной формой, которая включает, но не ограничивается только ими, цилиндры, сферы, сфероиды, пеллеты, двудольные тела, такие как цилиндрические двудольные тела, трехдольные тела, цилиндрические трехдольные тела, четырехдольные тела, такие как цилиндрические четырехдольные тела, и полые цилиндры.

В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатором для синтеза Фишера-Тропша является пористый материал на основе диоксида титана, содержащий мезопоры и макропоры, который обладает симметричной формой, которая включает, но не ограничивается только ими, цилиндры, сферы, сфероиды, пеллеты, двудольные тела, такие как цилиндрические двудольные тела, трехдольные тела, цилиндрические трехдольные тела, четырехдольные тела, такие как цилиндрические четырехдольные

тела, и полые цилиндры. В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатором для синтеза Фишера-Тропша является пористый экструдированный пористый материал на основе диоксида титана, содержащий мезопоры и макропоры, который обладает симметричной формой, которая включает, но не ограничивается только ими, цилиндры, двудольные тела, такие как цилиндрические двудольные тела, трехдольные тела, цилиндрические трехдольные тела, четырехдольные тела, такие как цилиндрические четырехдольные тела, и полые цилиндры.

Хотя предпочтительные варианты осуществления представлены и описаны, без отклонения от объема и сущности настоящего изобретения специалист в данной области техники может внести в них изменения. Варианты осуществления, описанные в настоящем изобретении, являются лишь иллюстративными и не являются ограничивающими. В способы, описанные в настоящем изобретении, можно внести многочисленные изменения и модификации, и они входят в объем настоящего изобретения. В соответствии с этим объемом прав, защищаемых настоящим изобретением, не ограничивается вариантами осуществления, описанными в настоящем изобретении, а ограничены лишь приведенной ниже формулой изобретения, объемом которой включает все эквиваленты объекта формулы изобретения.

Ниже приведено краткое описание результатов, указывающих на описанное выше улучшение.

В случае Co/TiO_2 после проведения рабочего цикла в течение 700 ч (в этот момент времени вводили обладающую высоким содержанием водорода загрузку, т.е. отношение количеств $\text{H}_2:\text{CO}$ составляло 10:1) наблюдали уменьшение селективности образования метана от 8,4 до 6,5%, которая оставалась равной 6,6% после проведения рабочего цикла в течение последующих 1900 ч, что указывало на долговременное улучшение. Повторение эксперимента в том же самом рабочем цикле также показало уменьшение от 7,4 до 6,6%.

В случае Co/ZnO наблюдали уменьшение селективности образования метана от 16,0 до 12,4%.

Установлено, что во время работы реактора СО можно удалить из загрузки примерно на 24 ч и продолжать работу с использованием только водорода примерно при 200°C и при давлении, равном 42 бар избыточного давления, и затем ввести его обратно в технологическую линию, при этом рабочие характеристики катализатора существенно улучшаются.

Катализаторы были полностью восстановлены до запуска установки, и способ, предлагаемый в настоящем изобретении, представляет собой не только стадию регенерации, поскольку происходит улучшение рабочих характеристик катализатора до значений, превышающих первоначальные значения. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает не только кратковременное улучшение, поскольку улучшенные рабочие характеристики могут сохраняться в течение тысяч часов или в течение всего рабочего цикла.

В табл. 1 приведены рабочие характеристики неподвижного слоя катализатора при давлении, равном 42 бар избыточного давления, отношении количеств $\text{H}_2:\text{CO}$, составляющем 1,8:1, ЧОСГ, равной 1250 ч^{-1} , подвергнутого и не подвергнутого обработке, предлагаемой в настоящем изобретении. Все исследованные катализаторы были полностью восстановлены до загрузки синтез-газа, и продолжительность рабочего цикла (ПРЦ) означает промежуток времени, в течение которого подают синтез-газ. В строках А и В приведены рабочие характеристики катализатора ФТ до и после проведения обработки, тогда как в строках С и D приведены рабочие характеристики катализатора, не подвергнутого обработке. В обоих случаях целевое значение степени превращения СО составляло 62-65% и температуру регулировали. В обоих исследованиях проводили измерения в первые 800 ч рабочего цикла, что обеспечивало корректность сопоставления. Обработку проводили так, как описано в настоящем изобретении, с удалением СО и его поэтапным повторным введением до обеспечения необходимого состава газа. Катализатором, использовавшимся в этом примере, являлся 10% $\text{Co}/1\% \text{ Mn}$ на TiO_2 . Показано, что улучшенные рабочие характеристики сохраняются в течение >3000 ч проведения рабочего цикла.

Таблица 1. Сравнительное исследование с проведением и без проведения обработки

		ПРЦ*/ч	Степень превращения	Селективность образования CH_4	Рабочая температура
A	До обработки	225	64,9	8,4	198
B	После обработки	800	63,7	5,6	194
C	До обработки	100	63,5	8,0	198
D	После (без обработки)	700	65,4	8,3	202

*ПРЦ - продолжительность рабочего цикла

В табл. 2 приведены рабочие характеристики до и после проведения обработки, определенные при одинаковой рабочей температуре. Результаты для рабочих характеристик приведены для ЧОСГ, равной 1250 ч^{-1} , давлении, равном 30 бар избыточного давления, отношении количеств $\text{H}_2:\text{CO}$, составляющем 1,8:1, и при использовании катализатора 10% $\text{Co}/1\% \text{ Mn/TiO}_2$.

Таблица 2. Влияние обработки при одинаковой температуре - обеспечение более высокой степени превращения и улучшенной селективности

	До	После	Разность
ВРР	253,16	302,44	-
Рабочая температура	206	206	0
Степень превращения	64,01	70,11	6,1
Селективность образования CH_4	11,02	10,1	-0,92
Селективность образования C_{5+}	81,28	82,73	1,45
Производительность по C_{5+}	119,97	132,98	13,01

ВРР - время работы

В табл. 3 приведены улучшенные рабочие характеристики после обработки, определенные при одинаковой степени превращения, при более низкой температуре, с использованием катализатора 10% Co/1% Mn/TiO₂ при ЧОСГ, равной 1250 ч⁻¹, давлении, равном 42 бар избыточного давления, отношении количеств H₂:CO, составляющем H₂:CO 1,8:1.

Таблица 3. Влияние обработки при одинаковой степени превращения - обеспечение более низкой рабочей температуры и улучшенной селективности

	До	После	Разность
ВРР	527,6	705,35	-
Рабочая температура	206	202	-4
Степень превращения	64,18	64,46	0,28
Селективность образования CH_4	9,14	7,78	-1,36
Селективность образования C_{5+}	83,31	85,17	1,86
Производительность по C_{5+}	126,96	126,68	-0,28

В табл. 4 показано влияние обработки на катализатор 10% Co/1% Mn/TiO₂, полученный с использованием предшественников кобальта и марганца, при ЧОСГ, равной 1250 ч⁻¹, отношении количеств H₂:CO, составляющем 1,8:1, и давлении, равном 42 бар избыточного давления.

Таблица 4. Катализатор, полученный с использованием ацетата кобальта и ацетата марганца в качестве предшественников

	До	После	После, при такой же степени превращения
ВРР	560	640	700
Рабочая температура	201	201	199
Степень превращения	60,8	66,8	61,4
Селективность образования CH_4	7,4	6,5	5,6
Селективность образования C_{5+}	86,5	87,5	88,4
Производительность по C_{5+}	113	128	120

В табл. 5 приведен пример с использованием кобальта на диоксиде титана, с использованием катализатора 20% Co/TiO₂ при ЧОСГ, равной 1500 ч⁻¹, отношении количеств H₂:CO, составляющем 1,8:1, и давлении, равном 42 бар избыточного давления. Подачу загрузки газа CO медленно прекращали и оставляли подачу смеси водород/азот в течение 24 ч при давлении, равном 42 бар избыточного давления. Катализатор выдерживали с использованием текущей смеси водород/азот в течение примерно 24 ч, затем возвращались к составу газообразной загрузки, использующейся при условиях проведения реакции ФТ.

Таблица 5. Катализатор Co/TiO₂ (при отсутствии Mn)

	До	После	После, при такой же степени превращения
Температура	202	197	-5
Степень превращения	63	63	-
Селективность образования CH_4	10,2	8,21	-1,99
Селективность образования C_{5+}	82,1	86,0	+3,9
Производительность по C_{5+}	145	153	+8

В табл. 6 показано, что улучшенная каталитическая активность также наблюдается при использовании других подложек, в этом примере использовали подложку из оксида цинка, и содержание кобальта составляло 10%. Условия работы являлись следующими: ЧОСГ равнялась 1055 ч⁻¹, отношение количеств H₂:CO составляло 1,8:1 и давление равнялось 32 бар избыточного давления. Обработка включала охлаж-

дение до 180°C и продувку реактора при низком давлении водорода в течение 8 дней, проводимую до начала повторной обработки синтез-газом.

Таблица 6. Катализатор Co/ZnO

	До обработки	После обработки	После, при такой же степени превращения
Рабочая температура, °C	210°C	195,5°C	-14,5
xCO	54,6%	54,3%	-0,3
sCH ₄	18,8%	9,8%	-9,0
sC ₅₊	72,7%	83,3%	+10,6

В табл. 7 и 8 продемонстрировано влияние обработки при более жестких условиях, в обоих случаях использовали катализатор 10% Co/1% Mn/TiO₂ при ЧОСГ, равной 1500 ч⁻¹, и при ЧОСГ, равной 3600 ч⁻¹ соответственно. В обоих случаях подачу загрузки СО постепенно прекращали и катализатор обрабатывали с помощью H₂/N₂ в течение 24 ч, затем повторно загружали СО и возвращались к условиям, использующимся до обработки, при более низкой рабочей температуре.

Таблица 7. Исследование неподвижного слоя катализатора

	До	После	После, при такой же степени превращения
Температура	215	203	-12,0
Степень превращения	62,6	64,1	+1,5
Селективность образования CH ₄	9,3	5,5	-3,8
Селективность образования C ₅₊	81,0	89,2	+8,2
Производительность по C ₅₊	144	159	+15,0

Таблица 8. Исследование катализатора в высокопроизводительном реакторе

	До	После	После, при такой же степени превращения
Температура	219	211	-8,0
Степень превращения	65,3	67,5	+2,2
Селективность образования CH ₄	8,2	5,5	-2,7
Селективность образования C ₅₊	80,9	87,7	+6,8
Производительность по C ₅₊	362	404	+42,0

В табл. 9 и 10 приведены результаты, в обоих случаях полученные с использованием катализатора 10% Co/2% Mn/TiO₂, при ЧОСГ, равной 1250 ч⁻¹, отношении количеств H₂:CO, составляющем 1,8:1. В табл. 9 показано, что рабочие характеристики улучшаются, обеспечена более низкая температура, лучшая селективность или производительность. В табл. 10 показано улучшение при одинаковой рабочей температуре. В обоих случаях подачу загрузки СО прекращали поэтапно, оставляли прохождение загрузки H₂/N₂ над катализатором в течение 24 ч, затем повторно загружали СО и возвращались к условиям проведения реакции ФТ, использующимся до обработки.

Таблица 9. Исследование катализатора, обладающего повышенным содержанием марганца

	До обработки	После обработки	После, при такой же степени превращения
Рабочая температура	206	200,5	-5,5
Степень превращения	62,96	65,89	2,93
Селективность образования CH ₄	9,64	7,97	-1,67
Селективность образования C ₅₊	81,41	84,62	3,21
Производительность по C ₅₊	118,55	128,29	9,74

Таблица 10. Исследование катализатора, обладающего повышенным содержанием марганца

	До обработки	После обработки	После, при такой же температуре
Рабочая температура	206	206	0
Степень превращения	63,78	72,53	8,75
Селективность образования CH ₄	9,25	7,69	-1,56
Селективность образования C ₅₊	81,15	84,87	3,72
Производительность по C ₅₊	119,49	141,16	21,67

Показано, что рабочие характеристики катализаторов кобальт/марганец улучшаются, т.е. обеспечена более высокая степень превращения при такой же температуре и более низкая селективность образования метана.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ улучшения рабочих характеристик катализатора Фишера-Тропша, включающий стадии:

(а) введение катализатора во взаимодействие с водородом или синтез-газом при температуре, находящейся в диапазоне от 200 до 450°C, при давлении, находящемся в диапазоне от 0 (0 мПа) до 50 (5 мПа) бар избыточного давления, и при часовой объемной скорости газа - ЧОСГ, находящейся в диапазоне от 500 до 5000 ч⁻¹, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, с получением восстановленного катализатора;

(b) введение восстановленного катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с синтез-газом, содержащим смесь H₂:CO при отношении количеств, находящемся в диапазоне от 1:1 до 2,1:1, в реакторе для синтеза Фишера-Тропша при давлении, находящемся в диапазоне от 0 (0 мПа) до 50 (5 мПа) бар избыточного давления, и при ЧОСГ, равной более 1000 ч⁻¹, при температуре, находящейся в диапазоне от 100 до 280°C, для проведения реакции синтеза Фишера-Тропша;

(с) подвергание катализатора, полученного на стадии (b), обработке высокой концентрацией водорода путем увеличения отношения количеств H₂:CO в синтез-газе до составляющего от 3:1 до 10:1, при давлении, находящемся в диапазоне от 30 (3 мПа) до 42 (4,2 мПа) бар избыточного давления, в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, при температуре, находящейся в диапазоне от 160 до 250°C, и при ЧОСГ, находящейся в диапазоне от 1000 до 8000 ч⁻¹;

(d) уменьшение отношения количеств H₂:CO в синтез-газе до находящегося в диапазоне от 1:1 до 2,1:1, при ЧОСГ, равной 1250 ч⁻¹, при давлении, находящемся в диапазоне от 30 (3 мПа) до 42 (4,2 мПа) бар избыточного давления, и при температуре, находящейся в диапазоне от 160 до 280°C.

2. Способ по п.1, в котором реактором Фишера-Тропша является реактор с неподвижным слоем или трубчатый реактор.

3. Способ по п.1, в котором реактором Фишера-Тропша является суспензионный реактор.

4. Способ по п.1, в котором после проведения стадии (а) и до проведения стадии (b) катализатор пассивируют.

5. Способ по п.1, в котором стадия (а) протекает внутри реактора для синтеза Фишера-Тропша.

6. Способ по п.1, в котором стадия (а) протекает в реакторе, отличающемся от реактора для синтеза Фишера-Тропша.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором использующаяся на стадии (b) температура находится в диапазоне от 160 до 240°C.

8. Способ по любому из пп.1-6, в котором использующаяся на стадии (b) температура находится в диапазоне от 160 до 230°C.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором катализатором является Co/ZnO.

10. Способ по любому из пп.1-8, в котором катализатором является Co/TiO₂.

11. Способ по любому из пп.1-8, в котором катализатором является Co/Mn/TiO₂.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором катализатор вводится во взаимодействие с водородом или синтез-газом на стадии (а) и/или стадии (с), в течение промежутка времени, находящегося в диапазоне от 1 до 24 ч.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором восстановленный катализатор вводится во взаимодействие с водородом или синтез-газом на стадии (b) при давлении, находящемся в диапазоне от 10 (1000 кПа) до 42 (4200 кПа) бар избыточного давления.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2