

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039032**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.11.24

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991838

(22) Дата подачи заявки
2018.02.09

(54) **ПРОЦЕДУРА ЗАПУСКА, ПРЕДНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ СПОСОБА ФИШЕРА-ТРОПША**

(31) **1702248.4**

(56) WO-A1-2016091696
CA-A-1205092
EP-A1-2940102

(32) **2017.02.10**

(33) **GB**

(43) **2020.02.29**

(86) **PCT/EP2018/053349**

(87) **WO 2018/146276 2018.08.16**

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

(72) Изобретатель:
**Фергюсон Юэн Джеймс, Охеда Пинеда
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) В заявке в целом описан способ Фишера-Тропша, в частности способ Фишера-Тропша, предназначенный для превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в углеводороды, осуществляемый путем проводимого в реакторе введения содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша во взаимодействие со смесью водорода и монооксида углерода при давлении, равном 4,0 МПа абс. или более, где способ инициируют с помощью процедуры запуска, включающей стадии: i) подачи сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в реактор, включающий содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша, где давление внутри реактора равно 3,5 МПа абс. или менее; и ii) поддержания подачи сырья в реактор, удаление потока продукта, содержащего углеводороды, и поддержания давления внутри реактора равным 3,5 МПа абс. или менее в течение не менее 15 ч, предпочтительно в течение не менее 50 ч.

B1

039032

039032

B1

Настоящее изобретение относится к способу превращения смеси водорода и монооксида углерода в углеводороды. В частности, настоящее изобретение относится к способу Фишера-Тропша, где способ инициируют с помощью процедуры запуска, проводимой с получением катализатора, обладающего улучшенной активностью, с помощью которого можно обеспечить улучшенную селективность образования углеводородов C_{5+} и улучшенную степень превращения. Настоящее изобретение также относится к катализаторам, полученным с помощью указанной процедуры запуска и к способам, и к применениям, включающим такие катализаторы.

Превращение синтез-газа в углеводороды способом Фишера-Тропша известно в течение многих лет. 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.

Известно, что многие металлы, например кобальт, никель, железо, молибден, вольфрам, торий, рутений, рений и платина, по отдельности или в комбинации, являются каталитически активными при их использовании для превращения синтез-газа в углеводороды и их кислородсодержащие производные. Из числа указанных выше металлов наиболее подробно изучены кобальт, никель и железо. Обычно металлы используют в комбинации с материалом подложки, где чаще всего используемыми материалами являются оксид алюминия, диоксид кремния и углерод.

При получении содержащих кобальт катализаторов Фишера-Тропша твердую подложку обычно пропитывают содержащим кобальт соединением, которым может являться, например, металлоорганическое соединение или неорганическое соединение (например, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), путем приведения в соприкосновение с раствором соединения. Определенную форму содержащего кобальт соединения обычно выбирают с учетом его способности образовывать оксид кобальта (например, CoO , Co_2O_3 или Co_3O_4) после проведения последующей стадии прокалывания/окисления. После получения оксида кобальта на подложке обычно необходимо проведение стадии восстановления для получения чистого металлического кобальта в качестве активного каталитического соединения. Поэтому стадию восстановления также обычно называют стадией активации.

Были предложены различные методики активации свежего катализатора Фишера-Тропша или регенерации использованного катализатора Фишера-Тропша. Ранее предшественники катализатора на основе оксида кобальта на подложке восстанавливали с использованием водорода при повышенной температуре и затем в инертной атмосфере переносили в реактор. Восстановление в присутствии водорода обычно проводят при температуре, превышающей $300^\circ C$. Так, например, в WO 03/035257 и WO 06/075216 раскрыта двустадийное восстановление предшественника катализатора Фишера-Тропша с использованием водорода, где заключительную стадию восстановления проводят с использованием чистого водорода при температуре, равной от 300 до $600^\circ C$.

Обычно считается, что селективность образования углеводородов C_{5+} в реакции синтеза Фишера-Тропша увеличивается при проведении реакции при более низких температурах. Путем разработки катализатора, обладающего более высокой активностью, можно обеспечить такую же степень превращения синтез-газа при более низких температурах и одновременно использовать благоприятные результаты улучшенной селективности образования углеводорода C_{5+} . Обладающий более высокой активностью катализатор, по существу, также является средством изменения селективности синтеза Фишера-Тропша путем обеспечения возможности проведения восстановления при рабочей температуре.

При проведении типичного способа Фишера-Тропша в реактор помещают катализатор и в реактор подают поток синтез-газа. Затем температуру и давление повышают и обеспечивают необходимые для проведения реакции условия, которые поддерживают в ходе проведения всего способа. Следует понимать, что повышенное давление обычно повышает эффективность вследствие повышения парциального давления реагентов, находящихся в порах катализатора. Если для обеспечения определенной степени активности необходимо более высокое рабочее давление, то это давление используют с самого начала проведения способа и поддерживают в ходе проведения всего способа.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что путем осуществления процедуры запуска в реакции Фишера-Тропша, в ходе которой первоначально поддерживают давление, равное $3,5$ МПа или менее, и последующего проведения способа при давлении, равном $4,0$ МПа или более, в способе Фишера-Тропша можно обеспечить улучшенную селективность образования углеводородов C_{5+} и улучшенную степень превращения по сравнению с обеспечиваемыми в эквивалентном способе, который отличается лишь отсутствием процедуры запуска.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу Фишера-Тропша, предназначенному для превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в углеводороды, осуществляемому путем проводимого в реакторе введения содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша во взаимодействие со смесью водорода и монооксида углерода при давлении, равном $4,0$ МПа абс. или более, где способ инициируют с помощью процедуры запуска, включающей стадии:

- i) подачи сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода в объемном от-

ношении, находящемся в диапазоне от 0,5:1 до 5:1, предпочтительно в виде смеси синтез-газа, в реактор, включающий содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша, где давление внутри реактора равно 3,5 МПа абс. или менее; и

ii) поддержания подачи сырья в реактор, удаление потока продукта, содержащего углеводороды, и поддержания давления внутри реактора, равным 3,5 МПа абс. или менее, в течение не менее 15 ч, предпочтительно в течение не менее 50 ч.

Согласно изобретению было установлено, что способ Фишера-Тропша, предлагаемый в настоящем изобретении, провидимый с использованием более низкого давления при запуске и более высоком рабочем давлении, обеспечивает улучшенную селективность образования углеводородов C_{5+} и улучшенную степень превращения по сравнению с обеспечиваемыми в эквивалентном способе, проводимом только при более низком или только при более высоком давлении, подходящих для процедуры запуска или последующего проведения способа Фишера-Тропша, соответственно.

Если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическими соображениями, то можно предположить, что несмотря на использование, по меньшей мере, частично, предварительно активированного катализатора, заключительный этап активации с образованием содержащего кобальт катализатора в конечном состоянии протекает во время первоначальных этапов процедуры запуска при обработке водородом и монооксидом углерода. Полагают, что благодаря обеспечению условий более низкого давления во время этой заключительной активации катализатора образуется более активный катализатор. Таким образом, если затем катализатор используют в способе Фишера-Тропша, проводимом при более высоком рабочем давлении, он способен превосходить по характеристикам эквивалентный катализатор, использующийся в проводимом при эквивалентных условиях способе Фишера-Тропша, который не подвергали проводимой при более низком давлении процедуре запуска. В частности, полагают, что использование проводимой при низком давлении процедуры запуска может привести к образованию увеличенного количества доступного активного металлического кобальта или к обеспечению другого благоприятного распределения доступного активного металлического кобальта на поверхности катализатора (т.е. к физическим различиям в топографии и/или морфологии катализатора), что обеспечивает превосходную селективность образования углеводородов C_{5+} в последующих реакциях Фишера-Тропша. Это является особенно неожиданным, поскольку ожидается, что в обычных способах, в которых используют катализатор такого же первоначального состава, но при повышенном давлении (т.е. после процедуры запуска, предлагаемой в настоящем изобретении, используют высокое рабочее давление), обеспечивается эквивалентная активность катализатора. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, также превосходит способы, проводимые постоянно при низком давлении, используемом в процедура запуска, предлагаемой в настоящем изобретении, это указывает на то, что использование комбинации определенной процедуры запуска и конечного рабочего давления является критически важным для обеспечения преимуществ, предлагаемых в настоящем изобретении.

На стадиях i) и ii) способа можно использовать любое подходящее давление, равное менее 3,5 МПа. В некоторых вариантах осуществления давление, используемое во время стадий i) и ii) процедуры запуска, равно 3,3 МПа абс. или менее, предпочтительно 2,5 МПа или менее, например, 1,5 МПа или менее. Предпочтительно, если давление, используемое во время стадий i) и ii) процедуры запуска, равно более 0,2 МПа, предпочтительно более 0,5 МПа, например, более 1,0 МПа.

В предпочтительных вариантах осуществления давление в реакторе, используемое для способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, на 0,5-3,5 МПа выше, чем давление на стадии i) и/или стадии ii), предпочтительно на 0,5-2,5 МПа выше, более предпочтительно на 0,5-1,5 МПа выше, наиболее предпочтительно на 0,75-1,25 МПа выше, например, на 1,0 МПа выше.

Следует понимать, что если не указано иное, то указанные в настоящем изобретении давления являются абсолютными давлениями, где атмосферное давление равно 0,1 МПа.

Давление в реакторе, используемое во время стадии ii) процедуры запуска, можно поддерживать в течение любого подходящего промежутка времени, при условии, что этот промежуток времени составляет не менее 15 ч, предпочтительно не менее 50 ч. Следует понимать, что точное значение промежутка времени может меняться в зависимости от условий проведения других реакций. Обычно предпочтительно, если во время стадии ii) процедуры запуска обеспечены условия установившегося режима работы. В предпочтительных вариантах осуществления давление в реакторе, используемое на стадии ii) процедуры запуска, поддерживают в течение от 100 до 600 ч, более предпочтительно в течение от 200 до 500 ч.

В некоторых вариантах осуществления давление и/или температура в реакторе, используемые на стадии i) процедуры запуска, отличаются от давления и/или температуры в реакторе, используемых на стадии ii) процедуры запуска.

В предпочтительных вариантах осуществления температура в реакторе, используемая во время процедуры запуска, отличается от температуры в реакторе, используемой для способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, предпочтительно, если температура в реакторе, используемая для способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, ниже температуры в реакторе, используемой во время процедуры запуска.

Следует понимать, что во время процедуры запуска или последующего способа Фишера-Тропша

можно использовать любую подходящую температуру, которая обеспечивает необходимую степень превращения и не вызывает температурную деформацию катализатора. Предпочтительно если процедуру запуска и/или последующий способ Фишера-Тропша, проводимый после процедуры запуска, проводят при температуре, находящейся в диапазоне от 100 до 400°C, предпочтительно от 150 до 350°C и более предпочтительно от 150 до 250°C. В ходе проведения процедуры запуска и/или последующего способа Фишера-Тропша, проводимого после процедуры запуска, предлагаемой в настоящем изобретении, температуру можно менять. Так, например, температуру можно повысить пошагово до обеспечения необходимой степени превращения. Альтернативно, можно использовать в основном постоянную температуру.

Предпочтительно если давление в реакторе, используемое во время способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, равно менее 10,0 МПа абс., предпочтительно менее 7,5 МПа абс., более предпочтительно менее 5,0 МПа абс.

Предпочтительно если процедуру запуска проводят в том же реакторе, в котором после завершения процедуры запуска проводят способ Фишера-Тропша, хотя следует понимать, что эти стадии можно проводить в отдельных реакторах.

В предпочтительных вариантах осуществления селективность образования C_{5+} во время проводимого после завершения процедуры запуска способа Фишера-Тропша составляет не менее 70%, предпочтительно не менее 75%, более предпочтительно не менее 80%.

В предпочтительных вариантах осуществления производительность при получении C_{5+} во время проводимого после завершения процедуры запуска способа Фишера-Тропша составляет не менее 90 г/л·ч, предпочтительно не менее 100 г/л·ч, более предпочтительно не менее 110 г/л·ч. Производительность катализатора определяют, как выраженную в граммах массу продуктов, содержащих 5 или большее количество атомов углерода (C_{5+}), образующихся при использовании катализатора, в пересчете на 1 л уплотненного катализатора при проведении реакции в течение 1 ч.

В предпочтительных вариантах осуществления селективность образования CH_4 во время проводимого после завершения процедуры запуска способа Фишера-Тропша составляет менее 15%, более предпочтительно менее 13%.

В предпочтительных вариантах осуществления степень превращения CO во время проводимого после завершения процедуры запуска способа Фишера-Тропша составляет более 60%, предпочтительно более 63%, более предпочтительно более 65%.

Следует понимать, что значения, приведенные для степени превращения CO, селективности образования CH_4 , селективности образования C_{5+} и производительность при получении C_{5+} , являются средними значениями, полученные при установившемся режиме работы, обычно после проведения рабочего цикла в течение примерно от 200 до 700 ч.

По меньшей мере, до проведения процедуры запуска способа, предлагаемого в настоящем изобретении, катализатор, в настоящем изобретении называемый содержащим кобальт катализатором, содержит, по меньшей мере, часть восстанавливаемых соединений кобальта, которые при восстановлении можно превратить в металлический кобальт, т.е. преобладающие каталитические частицы. В частности, предпочтительно, если содержащий кобальт катализатор, по меньшей мере, частично, содержит кобальт в форме оксида, например, CoO, Co_2O_3 и/или Co_3O_4 , по меньшей мере, до проведения процедуры запуска. В некоторых вариантах осуществления до проведения процедуры запуска способа, предлагаемой в настоящем изобретении, катализатор частично восстанавливают по любой подходящей методике, например, с использованием содержащего водород потока, предпочтительно потока водород/азот. Частичное восстановление можно провести до переноса катализатора в реактор, в котором проводят процедуру запуска, или его можно провести в том же реакторе до проведения процедуры запуска.

Содержащий кобальт катализатор, предназначенный для применения в соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, может представлять собой свежеприготовленный материал катализатора. Альтернативно, содержащий кобальт катализатор можно получить из содержащего кобальт материала, который ранее использовали для катализа реакции Фишера-Тропша. При необходимости содержащий кобальт материал, который ранее использовали для катализа реакции Фишера-Тропша, обрабатывают путем проведения стадии пассивации, чтобы превратить, по меньшей мере, часть кобальта, содержащегося в материале, в оксид.

Обычно содержащий кобальт материал, который ранее использовали в реакции Фишера-Тропша, можно пассивировать путем проводимой при повышенной температуре обработки газом, содержащим молекулярный кислород, таким как воздух, до его применения в соответствии с настоящим изобретением. Проведение такой пассивации подходящим образом увеличивает количество оксидного соединения кобальта в содержащем кобальт материале, который ранее использовали в реакции Фишера-Тропша. Повышенная температуры, предназначенная для такой пассивации, обычно находится в диапазоне от 30 до 500°C, предпочтительно от 60 до 150°C. Обработку можно провести при любом необходимом давлении, предпочтительным является атмосферное давление.

Оптимальная продолжительность обработки зависит от предыстории содержащего кобальт материала, от содержания кислорода в использующемся газе и от условий проведения обработки. Обычно

продолжительность обработки должна являться достаточной для удаления всех углеродсодержащих остатков, находящихся в содержащем кобальт материале, и, таким образом, это является особенно полезным в случае содержащего кобальт материала, который ранее использовали в реакциях Фишера-Тропша. Предпочтительными являются продолжительности обработки, составляющие не менее 30 мин, более предпочтительными являются составляющие от 1 до 48 ч.

Содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша может быть без подложки или предпочтительно, если он нанесен на обычный тугоплавкий материал подложки, например, на диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, диоксид титана, оксид галлия, диоксид циркония, оксид магния, оксид цинка и т.п., и их смеси, предпочтительно, если подложкой является оксид цинка или смесь, содержащая оксид цинка.

Содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша можно получить по любой подходящей методике, которая известна специалисту в данной области техники. Так, например, его можно получить путем пропитки, осаждения или гелеобразования. Подходящий катализатор Фишера-Тропша также можно получить путем растирания или замешивания материала подложки, такого как оксид алюминия, диоксид кремния или диоксид циркония, с растворимым или нерастворимым соединением кобальта с последующими экструзией, сушкой и прокаливанием продукта.

Подходящая методика пропитки включает, например, пропитку материала подложки соединением кобальта, которое может термически разлагаться с образованием оксида. 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 органический раствор термически разлагающегося 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.

Подходящие растворимые соединения включают, например, нитрат, ацетат или ацетилацетонат кобальта, предпочтительным является нитрат кобальта.

Предпочтительно избегать использования галогенидов, поскольку установлено, что они оказывают вредное воздействие.

Пропитку можно провести с использованием материала подложки, который находится в форме порошка, гранул или пеллет. Альтернативно, пропитку можно провести с использованием материала подложки, который находится в форме формованного экструдата.

Если предварительно сформованную подложку или экструдат пропитывают, то следует понимать, что подложку можно привести в соприкосновение с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, включая, например, вакуумную пропитку, пропитку по влагоемкости или погружение в избыточное количество жидкости.

Если проводят пропитку материала подложки, представляющего собой порошок или гранулят, то порошок или гранулят можно смешать с пропитывающим раствором по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники, например, путем добавления порошка или гранулята в емкость, содержащую пропитывающий раствор, и перемешивания. Если после пропитки порошка или гранулята непосредственно проводят стадию экструзии, то смесь порошка или гранулята и пропитывающего раствора можно дополнительно обработать, если она еще не находится в форме, подходящей для экструзии. Так, например, смесь можно растереть для уменьшения количества более крупных частиц, которые могут быть затруднительно экструдировать, или содержание которых может другим образом ухудшать физические характеристики полученного экструдата. Растирание обычно включает получение пасты, которая является подходящей для формования путем экструзии. В контексте настоящего изобретения для растирания можно использовать любое подходящее оборудование для растирания или замешивания, известное специалисту в данной области техники. Так, например, в некоторых случаях подходящим может являться использование пестика и ступки или подходящим может являться использование устройства для растирания Simpson.

Растирание обычно проводят в течение промежутка времени, составляющего от 3 до 90 мин, предпочтительно в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 30 мин. Предпочтительно, если растирание можно провести в диапазоне температур, включающем температуру окружающей среды. Диапазон температур, предпочтительный для растирания, составляет от 15 до 50°C. Предпочтительно, если растирание можно провести при давлении окружающей среды. Следует понимать, что полное удаление связанного растворителя из пропитывающего раствора для обеспечения полного осаждения можно провести после экструзии.

В вариантах осуществления, в которых проводят прокаливание пропитанного порошка или гранулята, проводя таким образом полное удаление растворителя, содержащегося в пропитывающем растворе, прокаленный порошок или гранулят также можно дополнительно обработать с целью получения смеси, которая является подходящей для экструзии. Так, например, экструдированную пасту можно получить путем объединения прокаленного порошка или гранулята с подходящим растворителем, например, с растворителем, используемым для пропитки, предпочтительно с водным растворителем, и растирания, как это описано выше.

В некоторых вариантах осуществления экструдат или предварительно сформованную подложку превращают в порошок или гранулят. Это можно осуществить по любой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники. Так, например, пропитанный материал подложки, которым в некоторых вариантах осуществления может являться сухой экструдат, можно раздробить и/или размолоть/растереть. В предпочтительных вариантах осуществления полученный порошок обладает медианным диаметром частиц (d_{50}), равным менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм. Если вместо порошка получают гранулят, то предпочтительно, если гранулят обладает медианным диаметром частиц (d_{50}), равным от 300 до 600 мкм. Диаметр частиц (d_{50}) можно надлежащим образом определить с помощью анализатора размеров частиц (например, анализатора размеров частиц Microtrac S3500).

Методика осаждения, подходящая для получения содержащего кобальт катализатора, включает, например, стадии: (1) проводимого при температуре, находящейся в диапазоне от 0 до 100°C, осаждения кобальта в виде его нерастворимого термически разлагающегося соединения с использованием осаждающего реагента, включающего гидроксид аммония, карбонат аммония, бикарбонат аммония, тетраалкиламмонийгидроксид или органический амин, и (2) извлечения осадка, полученного на стадии (1).

В отличие от методик пропитки в этом случае можно использовать любую растворимую соль кобальта. Подходящие соли включают, например, карбоксилаты, хлориды и нитраты. Предпочтительно использовать водные растворы соли (солей) кобальта, однако, при необходимости можно использовать, например, водные спиртовые растворы.

В качестве осаждающего реагента, в дополнение к карбонату аммония, бикарбонату аммония и гидроксиду аммония, также можно использовать тетраалкиламмонийгидроксиды и органические амины. Предпочтительно если содержащейся в тетраалкиламмонийгидроксидах алкильной группой является C_1 - C_4 -алкильная группа. Подходящим органическим амином является циклогексиламин. Эксперименты показали, что использование содержащих щелочной металл осаждающих реагентов приводит к получению существенно худших катализаторов. Поэтому предпочтительно избегать наличия щелочных металлов в каталитической композиции. Предпочтительно, если композиции, не содержащие щелочной металл, можно получить с использованием в качестве осаждающего реагента карбоната аммония или бикарбоната аммония, еще более предпочтительно с использованием бикарбоната аммония. Карбонат аммония предпочтительно можно использовать в форме, имеющейся в продаже, которая содержит смесь бикарбоната аммония и карбамата аммония. Вместо заранее приготовленных карбоната или бикарбоната можно использовать предшественники этих солей, например, растворимую соль и диоксид углерода.

Независимо от методики получения содержащего кобальт материала обычно необходимо превратить содержащий кобальт материал в катализатор, содержащий кобальт в форме оксида, предназначенный для последующего частичного восстановления активации и/или применения в соответствии с настоящим изобретением. Для получения катализатора, содержащего кобальт в форме оксида, можно использовать прокаливание, например, путем проведения термического разложения полученного ранее термически разлагающегося соединения кобальта. Прокаливание можно провести по любой методике, известной специалистам в данной области техники, например, в печи с псевдоожиженным слоем или во вращающейся печи при температуре, предпочтительно находящейся в диапазоне от 200 до 700°C. В некоторых вариантах осуществления прокаливание можно провести в виде части объединенной процедуры, также включающей восстановительную активацию и проводимую в том же реакторе.

В предпочтительных вариантах осуществления содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, и/или связующих.

Предпочтительно если промоторы, которые могут содействовать восстановлению оксида кобальта с получением металлического кобальта, предпочтительно при низких температурах, выбраны из группы, состоящей из следующих: рутений, палладий, платина, родий, рений, марганец, хром, никель, железо, молибден, бор, вольфрам, цирконий, галлий, торий, лантан, церий и их смеси.

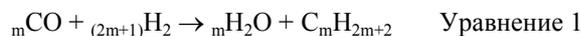
Промотор обычно используют при отношении количества атомов кобальта к количеству атомов промотора, составляющем вплоть до 250:1, и более предпочтительно вплоть до 125:1, еще более предпочтительно вплоть до 25:1, и наиболее предпочтительно 10:1. Промоторированный катализатор можно получить с помощью целого ряда методик, включая пропитку, экструзию, осаждение или гелеобразование.

Промотор можно добавить на одной или большем количестве стадий получения катализатора, включая: добавление во время осаждения в виде растворимого соединения; во время осаждения по мето-

дике пропитки по влагоемкости или после прокаливания содержащего кобальт осадка.

Содержащий кобальт катализатор также может представлять собой композицию, дополнительно содержащую оксид цинка, как это описано, например, в US 4826800. Предпочтительно, если такую композицию получают по предпочтительной методике, описанной в настоящем изобретении.

После процедуры запуска, соответствующей способу, предлагаемому в настоящем изобретении, проводят способ Фишера-Тропша для превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, в углеводороды, например, в дизельное или авиационное топливо, или в их предшественники. Синтез углеводородов из синтез-газа по реакции Фишера-Тропша можно представить следующим уравнением 1:



Как описано выше в настоящем изобретении, неожиданно установлено, что способом, предлагаемым в настоящем изобретении, можно получить особенно активный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, обеспечивающий высокую селективность образования углеводородов C_{5+} , эта композиция углеводородов предпочтительно включает бензиновую $\text{C}_5\text{-C}_9$ и дизельную $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ фракции.

В загрузочном газе, используемом на стадиях i) и ii) процедуры запуска и во время проведения последующего способа Фишера-Тропша, предлагаемых в настоящем изобретении, отношение объема водорода к объему монооксида углерода ($\text{H}_2\text{:CO}$) в сырье (например, в сырье и/или на входе в реактор) предпочтительно находится в диапазоне от 0,5:1 до 5:1, более предпочтительно от 1:1 до 3:1 и наиболее предпочтительно от 1,6:1 до 2,2:1. Газообразный поток реагентов также может содержать другие разбавляющие/инертные газообразные компоненты, такие как азот, диоксид углерода, вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды. В некоторых вариантах осуществления указанные разбавляющие/инертные газообразные компоненты могут содержаться при концентрации, равной от 1 до 75 об.%, от 5 до 60 об.% или от 10 до 50 об.%. В других вариантах осуществления разбавляющие/инертные газообразные компоненты, которые могут содержаться в газообразном потоке реагентов в дополнение к реагирующим газам, содержатся при концентрации, равной менее 50 об.%, например, менее 30 об.% или менее 20 об.%. Следует понимать, что разбавляющие/инертные газы, содержащиеся в выходящем потоке, полученном в реакторе, при необходимости можно рециркулировать в газообразный поток реагентов или использовать в других последующих технологиях.

Газообразные реагенты, используемые для проведения процедуры запуска и/или последующего способа Фишера-Тропша, проводимого после процедуры запуска, 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. Первоначальным положением соприкосновения одного или большего количества реагентов с твердым катализатором является положение, в котором все реагенты первоначально соприкасаются друг с другом в газовой фазе и в присутствии твердого катализатора. Предпочтительно, если один или большее количество газообразных реагентов одновременно пропускают над твердым катализатором.

Смесь газообразных реагентов, используемая для проведения процедуры запуска и/или последующего способа Фишера-Тропша, проводимого после процедуры запуска, также может содержать рециркулированные материалы, выделенные на другом участке, такие как непрореагировавшие реагенты, выделенные на любых предшествующих стадиях восстановления катализатора.

Загрузочный газ, использующийся на стадиях i) и ii) процедуры запуска и во время проведения последующего способа Фишера-Тропша, предлагаемых в настоящем изобретении, пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), предпочтительно находящейся в диапазоне от 100 до 10000 ч (объемы газов преобразованы с учетом стандартных температуры и давления), более предпочтительно находящейся в диапазоне от 125 до 9000 ч⁻¹. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления загрузочный газ пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне от 5000 до 9000 ч⁻¹, например, от 6000 до 8000 ч⁻¹. В других предпочтительных вариантах осуществления загрузочный газ пропускают над слоем катализатора при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне от 1000 до 2000 ч⁻¹, более предпочтительно от 1200 до 1500 ч⁻¹, например, равной 1250 ч⁻¹.

Как хорошо известно в данной области техники, синтез-газ, который предпочтительно используют для реакции Фишера-Тропша, в основном содержит монооксид углерода и водород, а также возможно содержит 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.

Предпочтительно если процедуру запуска и/или последующий способ Фишера-Тропша, проводи-

мый после процедуры запуска, проводят в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдооживленным слоем или в суспензионном реакторе. Если содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша используют в способе, проводимом в неподвижном слое, 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.

Настоящее изобретение дополнительно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры, которые являются лишь иллюстративными. В примерах степень превращения СО определена, как (количество молей использованного СО)/(количество молей содержащей СО загрузки) \times 100, и селективность по углероду определена, как (количество молей СО, соответствующее определенному продукту)/количество молей вступившего в превращение СО \times 100. Если не указано иное, температуры, указанные в примерах являются рабочими температурами, а не температурами катализатора/слоя. Если не указано иное, давления, указанные в примерах, являются абсолютными давлениями.

Пример 1.

Получение катализатора.

Катализатор получали путем пропитки подложки из оксида цинка достаточным количеством водного раствора гексагидрата нитрата кобальта для обеспечения содержания кобальта, составляющего 10,5 мас.% (это означает 10,5 мас.% атомов кобальта в пересчете на полную массу катализатора, который прокален, но еще не восстановлен). Пропитанный порошок экструдировали, сушили и прокаливали.

Пример 2 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Процедура запуска при давлении, равном 3,3 МПа, работа при давлении, равном 4,3 МПа.

10 мл Катализатора, полученного в примере 1, помещали в микрореактор и в микрореакторе проводили восстановление в атмосфере водорода и получали катализатор, который являлся, по меньшей мере, частично, восстановленным (10 ч, 240°C, 50% H₂/N₂, 0,7 МПа). Подаваемый газ заменяли на смесь водорода и монооксида углерода (H₂/CO = 1,8), дополнительно содержащую 18 об.% азота, которую подавали в реактор при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), равной 1250 ч⁻¹, и при рабочей температуре, равной 150°C. Затем температуру пошагово повышали от равной 150°C до равной 160°C со скоростью, равной 60°C/ч, от равной 160°C до равной 180°C со скоростью, равной 10°C/ч, от равной 180°C до равной 190°C со скоростью, равной 5°C/ч, затем проводили заключительное повышение температуры со скоростью, равной 1°C/ч, до обеспечения степени превращения СО, составляющей от 60 до 65%. Затем эту конечную температуру поддерживали в течение примерно 300 ч при давлении, равном 3,3 МПа. Затем давление в реакторе повышали до равного 4,3 МПа и рабочую температуру изменяли для обеспечения степени превращения СО, составляющей от 60 до 65% (210°C) и эту температуру поддерживали в течение всего синтеза Фишера-Тропша.

Пример 3 (сравнительный).

Работа при постоянном давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 2, за исключением того, что температуру, равную 216°C, и давление, равное 4,3 МПа, поддерживали, начиная с запуска и в течение всего синтеза Фишера-Тропша.

Пример 4 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Процедура запуска при давлении, равном 3,3 МПа, работа при давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 2, за исключением того, что рабочая температура во время процедуры запуска была равна 229°C и во время последующего синтеза Фишера-Тропша она была равна 219°C.

Пример 5 (сравнительный).

Работа при постоянном давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 3, за исключением того, что рабочая температура везде была равна 219°C.

Пример 6 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Процедура запуска при давлении, равном 3,3 МПа, работа при давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 2, за исключением того, что рабочая температура во время процедуры запуска была равна 212°C и во время синтеза Фишера-Тропша она была равна 213°C.

Пример 7 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Процедура запуска при давлении, равном 3,3 МПа, работа при давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 2, при продолжительности рабочего цикла, равной 1560 ч, и при рабочей температуре, равной 210°C.

Пример 8 (сравнительный).

Работа при постоянном давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 3, при продолжительности рабочего цикла, равной 1560

ч, и при рабочей температуре, равной 214°C.

Пример 9 (сравнительный).

Работа при постоянном давлении, равном 4,3 МПа, затем понижение давления до равного 3,3 МПа.

Методику, описанную в примере 8, проводимую при 4,3 МПа, модифицировали путем понижения давления от равного 4,3 МПа до равного 3,3 МПа. Результаты, полученные в 9, относятся к промежутку времени, в котором давление было равно 3,3 МПа.

Пример 10 (сравнительный).

Работа при постоянном давлении, равном 3,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 3, за исключением того, что температура везде была равна 213°C и давление везде было равно 3,3 МПа.

Пример 11 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Процедура запуска при давлении, равном 1,3 МПа, работа при давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 2, за исключением того, что во время процедуры запуска давление было равно 1,3 МПа, температура была равна 220°C и ЧОСГ была равна 800 ч⁻¹ и во время синтеза Фишера-Тропша температура была равна 208°C.

Пример 12 (предлагаемый в настоящем изобретении).

Процедура запуска при давлении, равном 2,3 МПа, работа при давлении, равном 4,3 МПа.

Проводили методику, описанную в примере 2, за исключением того, что во время процедуры запуска давление было равно 2,3 МПа, температура была равна 220°C и во время синтеза Фишера-Тропша температура была равна 205°C.

Получали результаты для степени превращения СО, селективности образования СН₄ и селективности образования С₅₊ и результаты, полученные в приведенных выше примерах, приведены в представленной ниже таблице. Образцы выходящих газов отбирали и анализировали в реальном масштабе времени с помощью масс-спектрометрии. Селективность образования С₅₊ определяли по разнице с учетом количества компонентов С₁-С₄, содержащихся в газовой фазе. Селективность образования СН₄ определяли по разнице с учетом количества компонентов С₂₊, содержащихся в газовой фазе. Значения, полученные для степени превращения СО, селективности образования СН₄ и селективности образования С₅₊ являются средними значениями, полученными при установившемся режиме работы после проведения рабочего цикла в течение примерно от 200 до 700 ч.

Методика	Давление (МПа)	Степень превращения СО (%)	Селективность образования СН ₄ (%)	Селективность образования С ₅₊ (%)	Рабочая температура (°C)
Пример 2	3,3 (зап.)	59,28	14,74	76,74	213
	4,3	65,44	11,31	81,56	210
Пример 3 (сравнительный)	4,3	65,69	15,3	74,05	216
Пример 4	3,3 (зап.)	63,06	20,25	61,92	229
	4,3	65,58	14,3	73,74	219
Пример 5	4,3	64,6	18,6	69,1	219
(сравнительный)					
Пример 6	3,3 (зап.)	63,4	15,6	74,1	212
	4,3	63,2	13,0	77,5	213
Пример 7	4,3	65,1	11,4	81,1	210
Пример 8 (сравнительный)	4,3	61,4	13,0	76,9	214
Пример 9 (сравнительный)	3,3	46,7	16,0	71,9	214
Пример 10 (сравнительный)	3,3	65,1	19,9	69,4	213
Пример 11	1,3 (зап.)	56,4	28,5	52,1	220
	4,3	63	12,6	77,8	208
Пример 12	2,3 (зап.)	64,2	24,5	60,5	220
	4,3	62,2	12,0	79,3	205
(зап.) = фаза запуска. Строки, выделенные жирным шрифтом, относятся к проводимому после процедуры запуска синтезу Фишера-Тропша, предлагаемому в настоящем изобретении					

Приведенные в таблице результаты показывают, что существенные улучшения можно обеспечить путем использования процедуры запуска при давлении, равном 3,5 МПа с последующей работой при давлении, равном 4,0 МПа или более. Так, например, при сравнимых степенях превращения СО, методики, проводимые с использованием процедуры запуска, предлагаемой в настоящем изобретении, успешно обеспечивают повышенную селективность образования С₅₊ и пониженную селективность образования метана. Так, например, сопоставление примеров 2 и 3 показывает, что если не проводят процедуру запуска, предлагаемую в настоящем изобретении, (т.е. как в примере 3), то для обеспечения такой же степени превращения СО необходима более высокая температура проведения реакции, что приводит к более высокой селективности образования СН₄ и более низкой селективности образования С₅₊. Как указано выше, это снижение селективности образования СН₄ и повышение селективности образования С₅₊ является существенно важным для улучшения рентабельности синтеза Фишера-Тропша. Сопоставление примеров 7 и 8 также пока-

зывает, что эта благоприятная селективность поддерживается в течение более длительного промежутка времени, при этом улучшение все еще наблюдается после проведения рабочего цикла в течение 1560 ч.

Кроме того, сопоставление примеров 4 и 5 показывает, что использование одинаковой повышенной температуры во время синтеза Фишера-Тропша, где используют процедуру запуска, предлагаемую в настоящем изобретении (пример 4), обеспечено улучшение всех показателей, по сравнению с показателями, полученными в способе, проводимом при постоянном давлении (пример 5). В примере 6 также представлены улучшенные результаты, полученные при использовании промежуточной температуры, находящейся между температурами, используемыми в примере 2 и примере 4.

В примере 9 показано, что переход от используемого в способе постоянного давления, равного 4,3 МПа, на равное 3,3 МПа приводит к существенному уменьшению степени превращения и низкой селективности образования C_{5+} , это подтверждает то, что существенно важной является скорее процедура запуска, а не как таковое используемое в способе давление. Аналогичным образом, в примере 10 показано, что просто запуск способа при давлении, равном 3,3 МПа, и поддержание этого давления приводит к более низкой селективности образования C_{5+} . И более высокой селективности образования $CН_4$.

В примерах 11 и 12 показано, что процедуру запуска можно в равной степени проводить при более низких давлениях, равных 1,3 и 2,3 МПа, соответственно, при этом обеспечена улучшенная селективность, сравнимая с обеспечиваемой с помощью процедуры запуска, проводимой при давлении, равном 3,3 МПа.

Сопоставление примера 10 с примерами 3 и 5 показывает, что, хотя в способе, проводимом при давлении, равном 3,3 МПа, наблюдается более высокая селективность образования метана, суммарная активность катализатора является более высокой, что требует использования более низкой температуры для обеспечения такой же степени превращения. Это указывает на то, что конечная степень активации катализатора является лучшей при давлении, равном 3,3 МПа, чем при равном 4,3 МПа, этим преимуществом пользуются в настоящем изобретении, повышая давление после проводимой при первоначально более низком давлении процедуры запуска.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ Фишера-Тропша, предназначенный для превращения сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода, в углеводороды, осуществляемый путем проводимого в реакторе введения содержащего кобальт катализатора для синтеза Фишера-Тропша во взаимодействие со смесью водорода и монооксида углерода при давлении, равном 4,0 МПа абс. или более, где способ инициируют с помощью процедуры запуска, включающей стадии:

i) подачи сырья, содержащего смесь газообразных водорода и монооксида углерода в объемном отношении, находящемся в диапазоне от 0,5:1 до 5:1, в реактор, включающий содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша, где давление внутри реактора равно 3,5 МПа абс. или менее; и ii) поддержания подачи сырья в реактор, удаление потока продукта, содержащего углеводороды, и поддержания давления внутри реактора равным 3,5 МПа абс. или менее в течение не менее 15 ч.

2. Способ по п.1, в котором давление внутри реактора на стадии ii) поддерживается в течение не менее 50 ч.

3. Способ по п.1, в котором давление, используемое во время стадий i) и ii) процедуры запуска, равно 3,3 МПа абс. или менее, и/или в котором давление, используемое во время стадий i) и ii) процедуры запуска, равно более 0,2 МПа.

4. Способ по п.1, в котором давление в реакторе, используемое для способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, на 0,5-3,5 МПа выше, чем давление на стадии i) и/или стадии ii).

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором давление в реакторе, используемое на стадии ii) процедуры запуска, поддерживают в течение от 100 до 600 ч.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором давление и/или температура в реакторе, используемые на стадии i) процедуры запуска, отличаются от давления и/или температуры в реакторе, используемых на стадии ii) процедуры запуска.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура в реакторе, используемая во время процедуры запуска, отличается от температуры в реакторе, используемой для способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором температура в реакторе, используемая для способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, ниже температуры в реакторе, используемой во время процедуры запуска.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором давление в реакторе, используемое во время способа Фишера-Тропша, проводимого после завершения процедуры запуска, равно менее 10,0 МПа абс.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором процедуру запуска и/или последующий способ Фишера-Тропша, проводимый после процедуры запуска, проводят при температуре, находящейся

в диапазоне от 100 до 400°C.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором процедуру запуска проводят в том же реакторе, в котором после завершения процедуры запуска проводят способ Фишера-Тропша.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащим кобальт катализатором для синтеза Фишера-Тропша является катализатор на подложке.

13. Способ по п.12, в котором материал подложки включает любой материал, выбранный из числа следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, диоксид титана, оксид галлия, диоксид циркония, оксид магния, оксид цинка и их смеси.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащий кобальт катализатор для синтеза Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, средств, улучшающих диспергирование, средств, придающих прочность, и/или связующих.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором селективность образования C_{5+} во время проводимого после завершения процедуры запуска способа Фишера-Тропша составляет не менее 70%, и/или в котором производительность при получении C_{5+} составляет не менее 90 г/л·ч, и/или в котором селективность образования CH_4 составляет менее 15%.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором степень превращения CO во время проводимого после завершения процедуры запуска способа Фишера-Тропша составляет более 60%.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь газообразных водорода и монооксида углерода находится в виде синтез-газа.

