

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202292047 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.09.27

(51) Int. Cl. *B01J 23/75* (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.01.08

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША И СПОСОБ ЗАПУСКА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

(31) PCT/EP2020/050586

(72) Изобретатель:

(32) 2020.01.10

Патерсон Александер Джеймс, Мерсер
Ричард Джон, Уэст Джон (GB)

(33) EP

(86) PCT/EP2021/050313

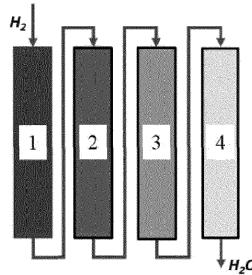
(74) Представитель:

(87) WO 2021/140227 2021.07.15

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)

(71) Заявитель:
БП П.Л.К (GB)

(57) В заявке описан способ получения катализатора для синтеза Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта. В заявке также описан способ запуска, предназначенный для получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта и восстановленный и пассивированный катализатор активируют путем введения катализатора во взаимодействие с потоком синтез-газа.



202292047

A1

A1

202292047

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША
И СПОСОБ ЗАПУСКА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА
5 ТРОПША

Настоящее изобретение относится к способу получения катализатора для синтеза Фишера-Тропша. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта. Настоящее изобретение также относится к способу запуска, предназначенному для получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта.

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.

При получении катализаторов для синтеза Фишера-Тропша содержащее кобальт соединение, которым может являться, например, металлоорганическое или неорганическое соединение, обычно превращают в оксид кобальта (например, CoO , Co_2O_3 или Co_3O_4) после проведения последующей стадии прокаливания/окисления. После получения оксида кобальта обычно необходимо проведение стадии восстановления для получения чистого металлического

кобальта в качестве активного каталитического соединения. Поэтому стадию восстановления также обычно называют стадией активации.

Активация катализаторов Фишера-Тропша на промышленной установке является и дорогостоящей, и требующей длительного времени. Обычно катализаторы активируют путем восстановления металла в атмосфере водорода при температурах, превышающих 300°C. Восстановленные и активированные катализаторы склонны к окислению на воздухе и поэтому до проведения синтеза Фишера-Тропша обычно проводят активацию окисленного катализатора *in situ* с использованием водорода. Для уменьшения реакционной способности катализаторов их можно пассивировать путем восстановления металла и затем катализатор можно окислить для транспортировки и хранения. Затем пассивированный катализатор можно активировать *in situ* в атмосфере водорода до проведения синтеза Фишера-Тропша.

Для активации катализаторов на промышленной установке *in situ* необходимы дополнительное оборудование и капиталовложения, предназначенные для проведения обработки путем восстановления водородом при высокой температуре. Активацию новых катализаторов обычно можно проводить каждые 1-5 лет, при этом оборудование, предназначенное для восстановления водородом, не требуется при проведении процедуры вмешательства в способ Фишера-Тропша. При восстановлении окисленного катализатора водородом также образуется вода, которая может ухудшить активность катализатора на участке слоя катализатора, расположенном после участка, на котором образуется вода. Поэтому для более быстрого удаления образующейся воды используют компрессоры с целью обеспечения высоких скоростей потоков.

Сохраняется необходимость в катализаторах Фишера-Тропша и в способах, в которых можно избежать использования редко используемого и дорогостоящего оборудования и условий, соответствующих условиям проведения активации катализатора Фишера-Тропша.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что путем восстановления содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша и проведения регулируемого частичного окисления катализатора с получением восстановленного и пассивированного катализатора, где от 15 до 40 мол.%

кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта, катализатор можно успешно активировать с использованием синтез-газа, а не водорода, и при условиях, более мягких, чем обычно используемые.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ
5 получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, способ включает следующие стадии:
(а) введение содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с восстановительным газом при условиях, подходящих для
10 получения восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша;
(b) проводимое в неокислительной атмосфере регулирование температуры восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша с обеспечением температуры, находящейся в диапазоне от 0 до 200°C;
(с) введение восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-
15 Тропша во взаимодействие с потоком кислородсодержащего газа, содержащего от 0,1 до 5% об./об. кислорода, при этом остальное составляет инертный газ, при температуре, находящейся в диапазоне от 0 до 200°C, для получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша;
20 где на стадии (с) количество кислорода в потоке кислородсодержащего газа и температуру выбирают и поддерживают таким образом, чтобы получить восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта.

25 Путем регулирования температуры и содержания кислорода в газовом потоке, используемом для пассивации катализатора для получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта, можно получить катализатор, который
30 можно успешно активировать с использованием синтез-газа, находящегося в реакторе для проведения синтеза Фишера-Тропша, и/или при сравнительно мягких условиях, и при этом сохранить активность катализатора.

Если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическим соображениями, то можно предположить, что при проведении пассивации катализатора в мягких условиях с использованием регулирования температуры и содержания кислорода в потоке окислительного газа для ограничения содержания оксида кобальта до равного от 15 до 40 мол.%, поверхность катализатора может быть окислена с обеспечением защиты катализатора от окисления во время транспортировки и хранения и при этом уменьшено или исключено окисление в объеме катализатора ниже поверхности. Полагают, что при исключении такого окисления в объеме катализатора ниже поверхности можно избежать использования типичных условий, необходимых для восстановления катализатора в атмосфере водорода при высоких температурах.

На стадии (а) способа содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша восстанавливают. Восстановление можно провести по любым известным методикам, которые известны специалисту в данной области техники, с помощью которых оксид кобальта можно превратить в каталитически активный металлический кобальт. Стадию восстановления можно провести в периодическом или в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдооживленным слоем или в суспензионном реакторе. Стадия восстановления может включать введение содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с потоком водорода, например, с газовым потоком, который в основном состоит из водорода. В других случаях стадию восстановления можно провести с использованием потока водорода, состоящего или в основном состоящего из водорода, в комбинации с инертным газом. Предпочтительно, если поток водорода может содержать не менее 80% об./об. водорода, предпочтительно не менее 90% об./об. водорода, например, не менее 95% об./об. или не менее 99% об./об. водорода. Восстановление можно провести при температуре, равной от 200 до 600°C, предпочтительно равной от 300 до 500°C. Предпочтительно, если восстановленный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша можно восстановить на стадии (а) таким образом, что не более 10 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта, более предпочтительно таким образом, что не более 5 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта.

Стадия (b) способа включает проводимое в неокислительной атмосфере регулирование температуры восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша с обеспечением температуры, находящейся в диапазоне от 0 до 200°C. Стадию (b) можно проводить в течение любого

5 подходящего промежутка времени, который можно определить на основании промежутка времени, необходимого для обеспечения температуры катализатора, соответствующей необходимому значению или диапазону, например, промежутка времени, необходимого для обеспечения понижения температуры катализатора от температуры, используемой при проведении восстановления

10 катализатора на стадии (a). В некоторых случаях после обеспечения температуры катализатора, соответствующей необходимому значению или диапазону, можно проводить стадию (c). В других случаях до проведения стадии (c) катализатор можно стабилизировать при температуре, соответствующей необходимому значению или диапазону, в течение некоторого промежутка

15 времени.

Неокислительная атмосфера может включать любой подходящий газ или смесь газов. В некоторых случаях неокислительной атмосферой может являться атмосфера, по меньшей мере частично включающая восстановительный газ, использующийся на стадии (a), например, восстановительную атмосферу,

20 использующуюся на стадии (a), можно использовать на стадии (b). В некоторых случаях неокислительной атмосферой может являться инертная атмосфера, например, атмосфера, в основном состоящая из азота и/или других инертных газов, таких как аргон, или смесь одного или большего количества инертных газов с добавлением одного или большего количества восстановительных газов,

25 таких как водород. Предпочтительно, если до или во время проведения стадии (b) катализатор и реактор продувают инертным газом, например, для удаления из реактора оставшегося водорода.

На стадии (c) восстановленный содержащий кобальт катализатор вводят во взаимодействие с потоком кислородсодержащего газа. Поток

30 кислородсодержащего газа содержит от 0,1 до 5% об./об. кислорода, при этом остальное составляет инертный газ. Подходящим инертным газом может являться любой инертный газ или смесь газов, например, инертным газом может являться азот или аргон, предпочтительно, если инертным газом является азот.

Предпочтительно, если поток кислородсодержащего газа содержит от 0,2 до 2,5% об./об. кислорода, например, от 0,3 до 2% об./об. кислорода или от 0,5 до 2% об./об. кислорода. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления поток кислородсодержащего газа содержит 1% об./об. кислорода
5 или менее, например, содержит менее 1% об./об. кислорода, или поток кислородсодержащего газа содержит 0,5% об./об. кислорода или менее, например, содержит менее 0,5% об./об. кислорода.

На стадии (с) восстановленный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша вводят во взаимодействие с потоком кислородсодержащего газа при
10 температуре, находящейся в диапазоне от 0 до 200°C. Предпочтительно, если восстановленный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша вводят во взаимодействие с кислородсодержащим потоком при температуре, равной от 5 до 150°C, предпочтительно от 10 до 100°C, более предпочтительно от 20 до 80°C, например, от 30 до 60°C.

15 Катализатор можно нагреть любым подходящим образом. Так, например, катализатор можно нагреть с помощью внешних нагревательных устройств, предназначенных для подвода тепла к катализатору, например, с помощью одного или большего количества электронагревательных элементов или теплообменников, предназначенных для нагревания катализатора, и/или можно
20 нагреть сам газовый поток, проходящий над катализатором.

Температурой, которую выбирают и поддерживают на стадии (с), может являться температура, которая установлена в катализаторе на стадии (b). Следует понимать, что повышение температуры может привести к протеканию экзотермической реакции окисления восстановленного кобальта, содержащегося
25 в восстановленном содержащем кобальт катализаторе. Поэтому температуру катализатора предпочтительно поддерживать в некотором температурном диапазоне, например, в температурном диапазоне, описанном выше. Так, например, на стадии (с) температуру катализатора можно повысить во время проведения стадии (с), однако следует предотвращать ее повышение до
30 превышающей 200°C. Предпочтительно предотвращать повышение температуры катализатора до превышающей 150°C, более предпочтительно 100°C, наиболее предпочтительно 80°C, например, 60°C.

Для регулирования температуры катализатора температуру катализатора можно понизить или повышение температуры можно замедлить или остановить с целью поддержания постоянной температуры. Повышение температуры катализатора до превышающей определенную температуру можно
5 предотвращать любым подходящим образом. Так, например, нагревание катализатора с помощью нагревательного устройства можно остановить или уменьшить, или можно уменьшить содержание кислорода в кислородсодержащем потоке. В некоторых случаях для предотвращения
10 повышения температуры кислородсодержащий поток можно разбавить или заменить потоком инертного газа. В некоторых случаях катализатор можно интенсивно охладить, например, с использованием одного или большего количества теплообменников, предназначенных для отвода тепла из катализатора, или путем существенного понижения температуры потока
15 кислородсодержащего газа. В некоторых случаях для усиления отвода тепла из катализатора с помощью газа можно увеличить скорость потока кислородсодержащего газа, проходящего над катализатором.

Если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическим соображениями, то можно предположить, что, если температуру катализатора не регулируют, например, путем выбора содержания кислорода в потоке
20 кислородсодержащего газа и/или рабочей температуры, то выделение тепла во время проведения процедуры пассивации в дополнение к окислению кобальта на поверхности может привести к существенному окислению кобальта, содержащегося в объеме катализатора. Это приводит к увеличению общего содержания оксида кобальта в катализаторе и может привести к необходимости
25 проведения восстановления в атмосфере водорода при высокой температуре для активации катализатора.

На стадии (с) количество кислорода в потоке кислородсодержащего газа и температуру выбирают таким образом, чтобы получить восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, где от 15
30 до 40 мол. % содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта. Согласно изобретению неожиданно было установлено, что, если реакцию окисления, протекающую на стадии пассивации, регулируют и получают восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-

Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта, то катализатор можно активировать с использованием потока синтез-газа вместо потока водорода, и/или при сравнительно мягких условиях.

5 Это может обеспечить возможность исключения затрат на оборудование, предназначенное для восстановления водорода, при использовании промышленной установки для синтеза Фишера-Тропша. Низкая степень окисления также может исключить использование компрессоров для получения интенсивного потока, проходящего над катализатором во время восстановления, предназначенного для удаления воды и предотвращения дезактивации катализатора на концевом участке слоя катализатора.

10 В предпочтительных вариантах осуществления от 20 до 38 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта. Предпочтительно, если не более 35 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, например, не более 33 мол.% или не более 30 мол.% .

20 Следует понимать, что для обеспечения такого содержания оксида кобальта в катализаторе температуру и содержание кислорода можно менять в определенных выше диапазонах.

Содержание оксида кобальта в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша можно определить по любым подходящим методикам и такие методики известны в данной области техники.

25 Так, например, содержание оксида кобальта в восстановленном и пассивированном катализаторе можно определить по методике термопрограммируемого восстановления (ниже в настоящем изобретении обозначенной, как методика ТПВ), которая хорошо известна в данной области техники. Так, например, образец катализатора можно нагреть в трубчатом реакторе с неподвижным слоем от низкой температуры (например, температуры окружающей среды) путем пошагового увеличения температуры при пропускании потока восстановительного газа, такого как водород.

30 Восстановительный газ можно разбавить инертным газом, таким как азот, например, до обеспечения от 1 до 20% об./об. водорода в азоте, например, от 1

до 10% об./об. водорода в азоте. Диапазон температуры может включать составляющий от температуры, равной примерно температуре окружающей среды, например, равной примерно 25°C, и вплоть до максимальной температуры, при которой больше не наблюдается восстановление катализатора, например, вплоть до примерно 550°C или примерно 600°C. Для этого температурного диапазона определяют количество водорода, которое расходуется во время восстановления катализатора, и это указывает на количество оксида кобальта, которое содержалось в катализаторе. Это количество можно сопоставить с известным полным содержанием кобальта в исследуемом катализаторе и определить долю кобальта, содержащегося в катализаторе, находящегося в форме оксида кобальта. Количество израсходованного водорода можно определить непосредственно, например, путем сопоставления концентрации водорода в газе после прохождения над катализатором с концентрацией водорода в газе, загружаемом в реактор с катализатором, или количество израсходованного водорода можно определить косвенно, например, путем определения количества воды, образующейся при восстановлении водородом оксидов кобальта, содержащихся в катализаторе. Для определения расхода водорода можно использовать любой подходящий измерительный прибор, например, прибор для масс-спектрометрии или для детектирования теплопроводности.

Так, например, анализ по методике ТПВ можно провести с использованием анализатора, такого как анализатор Micromeritics 2920 AutoChem II, в комбинации со встроенным детектором теплопроводности (ДТП) и квадрупольным масс-спектрометром Cirrus 2. Примерно 50 мг катализатора можно поместить в трубку для образца, например, в U-образную трубку из кварцевого стекла, и сушить в потоке инертного газа, такого как азот или аргон. Затем образец можно нагреть от комнатной температуры до 110°C со скоростью, равной 5°C/мин, и выдержать в течение 15 мин. Затем образец можно охладить в инертной атмосфере до комнатной температуры. Анализ по методике ТПВ можно провести с использованием, например, 4% об./об. водорода в аргоне (30 мл/мин) и при нагревании от комнатной температуры до 550°C со скоростью, равной 5°C/мин.

В ходе анализа по методике ТПВ можно определить зависимость степени восстановления от температуры. При проведении анализа по методике ТПВ на окисление катализатора в объеме может указывать наличие широких пиков при восстановлении, протекающем при температуре выше 200°C. Так, например, наличие широкого пика при температуре, находящейся в диапазоне примерно от 200 до 300°C, может указывать на восстановление находящегося в объеме Co_3O_4 с образованием CoO , тогда как наличие широкого пика при температуре, находящейся в диапазоне примерно от 300 до 500°C, может указывать на восстановление находящегося в объеме CoO образованием металлического Co . В отличие от этого, восстановление находящегося на поверхности оксида кобальта может выражаться в наличии одного или большего количества сравнительно узких пиков при температуре, находящейся в диапазоне примерно от 150 до 200°C. Предпочтительно, если по данным анализа восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора по методике ТПВ не происходит восстановление катализатора при температурах выше 250°C, более предпочтительно 230°C, например, 200°C.

Окисление поверхности катализатора также можно исследовать с помощью рентгенографии, при этом для переокисленного катализатора можно наблюдать пики, которые соответствуют оксидам кобальта, это указывает на окисление кобальта в объеме. В случаях, когда получают катализатор с пассивированной поверхностью, на рентгенограмме могут не содержаться пики, соответствующие оксиду кобальта, поскольку можно наблюдать только кобальт, находящийся в объеме ниже поверхности, а не находящийся на поверхности слой оксида кобальта.

В предпочтительных вариантах осуществления количество кислорода в потоке кислородсодержащего газа и температуру выбирают путем проведения следующих стадий:

(i) проведение стадий (а) - (с) способа получения катализатора Фишера-Тропша, обладающего определенным составом, и при определенном наборе условий проведения способа при первой температуре и с использованием потока кислородсодержащего газа, обладающего первым содержанием кислорода, с получением предназначенного для исследования катализатора;

(ii) определение содержания кобальта в предназначенном для исследования катализаторе, который находится в форме оксида кобальта, путем проведения термопрограммируемого восстановления предназначенного для исследования катализатора;

5 (iii) если содержание кобальта в предназначенном для исследования катализаторе, который находится в форме оксида кобальта, находится за пределами диапазона, составляющего от 15 до 40 мол.%, повторение стадий (i) и (ii) при второй температуре, отличающейся от первой температуры, и/или с использованием второго содержания кислорода, отличающегося от первого
10 содержания кислорода.

Предпочтительно, если восстановленный и пассивированный катализатор можно получить на стадии (i) и образец предназначенного для исследования катализатора, полученный из этого восстановленного и пассивированного катализатора, анализируют на стадии (ii). Следует понимать, что на стадии (iii)
15 диапазон, составляющий от 15 до 40 мол.%, может являться предпочтительным диапазоном, как это уже описано выше в настоящем изобретении.

Термопрограммируемое восстановление, описанное на стадии (ii), хорошо известно в данной области техники и его можно провести так, как это описано
20 выше в настоящем изобретении. Альтернативно, содержание кобальта в предназначенном для исследования катализаторе, который находится в форме оксида кобальта, можно определить по любой другой подходящей методике, известной специалисту в данной области техники.

Если содержание оксида кобальта в катализаторе, полученном на стадии (i),
25 выше, чем находящееся в необходимом диапазоне содержания оксида кобальта, то стадии (i) и (ii) можно повторить с использованием температуры, которая ниже, чем первая температура, и/или содержания кислорода в потоке кислородсодержащего газа, которое ниже, чем первое содержание кислорода. Аналогичным образом, если содержание оксида кобальта в катализаторе,
30 полученном на стадии (i), ниже, чем находящееся в необходимом диапазоне содержания оксида кобальта, то стадии (i) и (ii) можно повторить с использованием температуры, которая выше, чем первая температура, и/или содержания кислорода в потоке кислородсодержащего газа, которое выше, чем первое содержание кислорода.

Следует понимать, что в первом случае катализатором, используемым на повторяющихся стадиях (i) и (ii), может являться тот же катализатор, который исследовали на стадии (ii), где этот катализатор затем повторно восстанавливают и повторно пассивируют при других условиях. Альтернативно, катализатором, используемым на повторяемых стадиях (i) и (ii), может являться другой, но эквивалентный образец катализатора, например, образец катализатора, полученного таким же образом, или катализатора той же партии, или их смесь.

Хотя указаны температура и содержание кислорода в потоке кислородсодержащего газа, следует понимать, что при определенных температуре и содержании кислорода на степень окисления катализатора также могут оказывать влияние другие параметры. Поэтому, параметры, отличающиеся от температуры и содержания кислорода в потоке кислородсодержащего газа, могут оставаться постоянными в промежутке между проведением стадии (i) и стадии (iii). Так, например, ЧОСГ (часовая объемная скорость газа) потока кислородсодержащего газа, проходящего над катализатором, и/или давление потока кислородсодержащего газа могут оставаться постоянными в промежутке между проведением стадии (i) и стадии (iii). Альтернативно, для регулирования степени окисления в дополнение к изменению температуры и/или содержания кислорода в потоке кислородсодержащего газа можно соответствующим образом увеличить или уменьшить ЧОСГ и/или давление.

Для проведения способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно использовать любой подходящий реактор и предпочтительно, если стадии (a) - (c) проводят последовательно в одном и том же реакторе при регулировании потоков различных газов, поступающих в реактор. Так, например, способ можно провести в реакторе с неподвижным слоем, с псевдоожиженным слоем или в суспензионном реакторе. Предпочтительно, если на стадиях (a) - (c), восстановительный газ, неокислительную атмосферу и/или кислородсодержащий поток вводят во взаимодействие с содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем.

Предпочтительно, если кислородсодержащий поток вводят во взаимодействие с восстановленным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша при ЧОСГ, равной от 1000 до 30000 ч⁻¹, предпочтительно от

5000 до 10000 ч⁻¹. Предпочтительно, если ЧОСГ потока кислородсодержащего газа, проходящего над катализатором, равна больше 1000 ч⁻¹, например, не меньше 2000 ч⁻¹. Если во время проведения стадии (с) ЧОСГ потока кислородсодержащего газа, проходящего над катализатором, является более

5 высокой, то поток может оказывать охлаждающее воздействие на катализатор и обеспечивать уменьшение количества выделяющегося тепла, и уменьшение вероятности переокисления.

Предпочтительно, если стадию введения во взаимодействие проводят при давлении, равном от 1 до 31 бар абс., предпочтительно от 1 до 6 бар абс.,

10 наиболее предпочтительно примерно при атмосферном давлении. Использование более высоких давлений может ускорить окисление восстановленного катализатора и это в некоторых случаях может привести к увеличению количества выделяющегося тепла и переокислению пассивированного катализатора.

15 Стадию введения во взаимодействие (с) можно проводить в течение любого промежутка времени, подходящего для обеспечения необходимой степени окисления катализатора. Так, например, стадию введения во взаимодействие (с) можно проводить в течение от 5 мин до 168 ч, от 5 мин до 120 ч, от 5 мин до 72 ч, от 5 мин до 48 ч или, предпочтительно, от 5 мин до 24 ч. Предпочтительно,

20 если стадию введения во взаимодействие (с) проводят в течение не менее 15 мин, предпочтительно не менее 30 мин, например, не менее 45 мин или не менее 1 ч. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления стадию введения во взаимодействие (с) проводят в течение от 30 мин до 4 ч, например, от 30 мин до 2 ч.

25 После того, как восстановленный и пассивированный катализатор получен, катализатор может являться стабильным при хранении без существенного ухудшения активности, например, при хранении в течение не менее нескольких недель или нескольких месяцев, в зависимости от условий хранения.

Предпочтительно, если восстановленный и пассивированный содержащий

30 кобальт катализатор Фишера-Тропша хранят в сухой атмосфере, более предпочтительно в инертной атмосфере, такой как атмосфера азота или аргона.

В некоторых вариантах осуществления на восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша можно

нанести покрытие из воска или углеводов, это может улучшить стабильность катализатора.

5 Содержащим кобальт катализатором, предназначенным для применения в соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, может являться свежеприготовленный материал катализатора. Альтернативно, содержащий кобальт катализатор можно получить из содержащего кобальт материала, который использовали ранее для катализа реакции Фишера-Тропша. При необходимости содержащий кобальт материал, который использовали ранее для катализа реакции Фишера-Тропша, можно подходящим образом
10 восстановить и/или прокалить до применения в способе, предлагаемом в настоящем изобретении.

Содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша может быть без подложки или предпочтительно, если он нанесен на обычный тугоплавкий материал подложки. Так, например, предпочтительно, если восстановленный
15 содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша нанесен на материал подложки, выбранный из группы, состоящей из следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, диоксид титана, оксид галлия, диоксид циркония, оксид магния, оксид цинка и их смеси, предпочтительно, если он выбран из числа следующих: диоксид титана, оксид
20 цинка, диоксид церия, оксид алюминия или диоксид циркония и их смеси, более предпочтительным является диоксид титана.

Содержанием кобальта, включенного в материал подложки, может являться любое подходящее содержание. Предпочтительно, если содержание кобальта, включенного в материал подложки, может составлять от 5 до 25 мас.% кобальта
25 в пересчете на массу восстановленного катализатора, в частности, содержание кобальта, включенного в материал подложки, может составлять от 10 до 15 мас.%.

Предпочтительные материалы подложки в основном не содержат посторонних компонентов, которые могут оказывать неблагоприятное
30 воздействие на каталитическую активность системы. Таким образом, предпочтительные материалы подложки обладают чистотой, составляющей не менее 95 мас.%, более предпочтительно чистотой, составляющей не менее 98 мас.%, и наиболее предпочтительно чистотой, составляющей не менее 99 мас.%.

Следует понимать, что чистота подложки обычно может означать состав материала подложки и при этом могут содержаться разные фазы материала. Так, например, подложка может являться чистой в том смысле, что она обладает определенным содержанием материала, например, диоксида титана или оксида алюминия, но может содержать разные фазы такого материала, например, фазы диоксида титана в форме анатаза и рутила или фазы оксида алюминия в форме альфа-, дельта-, гамма-оксида алюминия. Предпочтительно, если количество примесей составляет менее 1 мас.%, более предпочтительно менее 0,50 мас.% и наиболее предпочтительно менее 0,25% мас.%. Предпочтительно, если объем пор подложки составляет более 0,150 мл/г и более предпочтительно более 0,25 мл/г, например, более 0,5 мл/г. Средний диаметр пор материала подложки (до проведения пропитки) может составлять от 10 до 500 Å, предпочтительно от 15 до 100 Å, более предпочтительно от 20 до 80 Å и наиболее предпочтительно от 25 до 40 Å. Предпочтительно, если БЭТ-поверхность (удельная поверхность, определенная по методике Брунауэра-Эммета-Теллера) составляет от 2 до 1000 м²/г, более предпочтительно от 10 до 600 м²/г, более предпочтительно от 15 до 100 м²/г и наиболее предпочтительно от 30 до 60 м²/г.

БЭТ-поверхность, объем пор, распределение пор по размерам и средний диаметр пор можно определить с использованием изотерм адсорбции азота, полученных при 77К с помощью анализатора статической объемной адсорбции Micromeritics TRISTAR 3000. Методикой, которую можно использовать, является приложение, приведенное в стандарте Великобритании BS4359:Part 1:1984 "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" и BS7591:Part 2:1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Method of evaluation by gas adsorption. Полученные результаты можно обработать по методике БЭТ (в диапазоне давлений, составляющем 0,05-0,20 P/P₀) и по методике Баррета, Джойнера и Халенды (БДХ) (для пор, обладающих диаметром, равным 20-1000 Å) и получить площадь поверхности и распределение пор по размерам соответственно.

Подходящими публикациями, в которых описаны указанные выше методики обработки результатов, являются Brunauer, S, Emmett, P H, & Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) и Barrett, E P, Joyner, LG & Halenda P P, J. Am Chem. Soc. , 1951 73 373-380.

Находящийся на подложке содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, использующийся на стадии (а), можно получить по любой подходящей методике, которая известна специалисту в данной области техники. Так, например, его можно получить путем пропитки, осаждения или гелеобразования.

5 Подходящий катализатор Фишера-Тропша также можно получить путем растирания или замешивания материала подложки, такого как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, диоксид титана, оксид галлия, диоксид циркония, оксид магния или оксид цинка, с растворимым или нерастворимым соединением кобальта с последующими
10 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
15 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
20 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
25 соединения кобальта. 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 соединения кобальта.

30 Подходящие растворимые соединения включают, например, нитрат, ацетат или ацетилацетонат кобальта, предпочтительным является нитрат кобальта. Предпочтительно избегать использования галогенидов, поскольку установлено, что они могут оказывать вредное воздействие на катализатор.

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.

- 5 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.
- 10 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
- 15 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
- 20 уменьшения количества более крупных частиц, которые может быть затруднительно экструдировать, или содержание которых может другим образом ухудшать физические характеристики полученного экструдата. Растирание обычно включает получение пасты, которая является подходящей для
- 25 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
- 30 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 для 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.

5 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 C₁-C₄-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 карбоната аммония. Вместо заранее приготовленных карбоната или бикарбоната можно использовать предшественники этих солей, например, растворимую соль и диоксид углерода.

20 Независимо от методики получения содержащего кобальт материала содержащий кобальт материал можно превратить в катализатор, содержащий кобальт в форме оксида, предназначенный для последующего восстановления в соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении. 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, до проведения в том же реакторе восстановления на стадии (а).

Размер кристаллитов оксида кобальта, содержащегося в прокаленном катализаторе, может быть меньше необходимого верхнего предельного значения размера частиц (например, меньше 20 нм, предпочтительно меньше 16 нм, например, меньше 12 нм или меньше 10 нм), или обеспечено то, что размер кристаллитов оксида кобальта, включенных в материал подложки, в основном находится в необходимом диапазоне размера частиц (например, от 6 до 12 нм, предпочтительно от 7 до 10 нм, например, примерно 8 нм).

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

Предпочтительно, если содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, предпочтительно выбранных 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, более предпочтительно выбранных из числа следующих: марганец, рений, рутений и их смеси.

Промоторы можно использовать при отношении количества атомов кобальта к количеству атомов промотора, составляющем вплоть до 250:1, и более предпочтительно вплоть до 125:1, например, вплоть до 25:1 и или вплоть до 10:1. Промотированный 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 методике 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.

Другим объектом является способ получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, способ включает:

проводимое при температуре, равной не ниже 0°C, введение восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с потоком кислородсодержащего газа, содержащего инертный газ и от 0,1 до 5% об./об. кислорода;

5 где во время проведения стадии введения во взаимодействие температуру катализатора повышают, однако предотвращают ее повышение до превышающей 200°C.

10 Путем применения описанного выше способа во время пассивации можно избежать существенного окисления кобальта, содержащегося в объеме катализатора. Так, например, можно получить восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта. Предпочтительно, если от 20 до 38 мол.% кобальта, содержащегося в 15 восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, например, не более 35 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, например, не более 33 мол.% или не более 30 мол.% кобальта, 20 содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта.

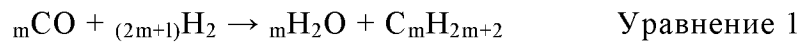
Предпочтительно, если способ включает введение во взаимодействие восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, при температуре, равной проводимое при температуре, равной не ниже 5°C, не ниже 25 10°C, не ниже 20°C или, более предпочтительно, не ниже 30°C.

Предпочтительно, если предотвращают повышение температуры катализатора до превышающей 150°C, более предпочтительно 100°C, наиболее предпочтительно 80°C, например, 60°C.

30 Следует понимать, что восстановленный содержащем кобальт катализатор Фишера-Тропша, поток кислородсодержащего газа и условия, использующиеся во время проведения стадии введения во взаимодействие, могут являться в основном такими, как определенные выше в настоящем изобретении.

Другим объектом является восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, полученный способами, определенными выше в настоящем изобретении.

5 Восстановленный и пассивированный катализатор Фишера-Тропша, описанный выше в настоящем изобретении, можно успешно активировать в реакторе в потоке синтез-газа для использования в синтезе Фишера-Тропша. Следует понимать, что синтез Фишера-Тропша относится к катализируемому гетерогенным катализатором получению углеводородов из синтез-газа, например, для получения дизельного или авиационного топлива или их
10 предшественников. Синтез алканов из синтез-газа путем синтеза Фишера-Тропша можно представить, например, следующим уравнением 1:



Обычно содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, содержащий кобальт в форме оксида кобальта, активируют путем восстановления, протекающего с образованием металлического кобальта, в потоке водорода при
15 температуре выше 300°C и в некоторых случаях выше 400°C. Однако согласно изобретению неожиданно было установлено, что путем разработки восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в
20 восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, активацию катализатора для использования в синтезе Фишера-Тропша можно провести в потоке синтез-газа, а не в потоке водорода, и при условиях, более мягких, чем обычно используемые.

25 Другим объектом является способ запуска, предназначенный для получения катализатора Фишера-Тропша, способ запуска включает стадии:

- (а) получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в объеме катализатора, находится в форме оксида кобальта;
- 30 (б) введения катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с потоком синтез-газа при условиях, подходящих для активации катализатора для использования в синтезе Фишера-Тропша;

(с) необязательно регулирования температуры с обеспечением температуры проведения реакции, необходимой для проведения синтеза Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора, полученного на стадии (b).

5 Путем разработки восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта, и активации катализатора в потоке синтез-газа, можно избежать использования редко использующегося и дорогостоящего оборудования и условий, соответствующих условиям типичной процедуры активации катализатора, и при этом сохранить
10 активность катализатора.

Согласно изобретению также неожиданно было установлено, что после активации может быть обеспечена более равномерная активность в слое катализатора. Если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическим соображениями, то можно предположить, что в способе запуска,
15 предлагаемом в настоящем изобретении, во время активации катализатора образуется меньшее количество воды, это уменьшает влияние воды, образующейся при активации верхнего концевой участка слоя катализатора, которая уменьшает активность катализатора, находящегося на нижнем концевом участке слоя катализатора. Таким образом можно исключить использование
20 компрессоров, которые обычно используют для обеспечения высоких скоростей потоков, чтобы быстрее удалять воду, образующуюся во время активации катализатора. Кроме того, если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическим соображениями, то можно предположить, что, поскольку полагают, что в способе запуска, предлагаемом в настоящем изобретении, во
25 время активации катализатора образуется меньшее количество воды и это уменьшает влияние воды, образующейся при активации верхнего концевой участка слоя катализатора, которая уменьшает активность катализатора, находящегося на нижнем концевом участке слоя катализатора, способ запуска, предлагаемый в настоящем изобретении, может обеспечить способ Фишера-
30 Тропша, который обеспечивает увеличенную производительность и/или селективность по сравнению с обеспеченной в способах Фишера-Тропша, в которых проводят способ запуска с использованием типичной процедуры активации катализатора, а также может обеспечить способ Фишера-Тропша,

который обеспечивает увеличенный срок службы катализатора по сравнению с обеспеченным в способах Фишера-Тропша, в которых проводят способ запуска с использованием типичной процедуры активации катализатора.

5 Восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, использующийся в способе запуска, предлагаемом в настоящем изобретении, можно получить по любой подходящей методике, при условии, что от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта. В частности, восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша можно соответствующим образом
10 получить по методикам, определенным выше в настоящем изобретении.

Таким образом, восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, использующийся в способе запуска, предлагаемом в настоящем изобретении, может являться в основном таким, как определенный выше в настоящем изобретении, в отношении физических характеристик и
15 состава катализатора, определенных выше в настоящем изобретении, и/или в отношении способов получения. Так, например, тогда как в некоторых случаях восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша использующийся в способе запуска, предлагаемом в настоящем изобретении, может быть получен способами, определенными выше в настоящем
20 изобретении, в некоторых случаях стадии восстановления и пассивации могут отличаться от тех, которые определены выше.

Следует также понимать, что восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша использующийся в способе запуска, предлагаемом в настоящем изобретении, можно получить в месте,
25 отличающемся от места проведения способа запуска и синтеза Фишера-Тропша, и привезти на фабрику, на которой после получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша проводят способ запуска. Так, например, во время транспортировки восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша можно
30 хранить в сухой или инертной атмосфере, как это описано выше в настоящем изобретении.

В дополнение к активации катализатора в потоке синтез-газа, активацию, соответствующую способу запуска, предлагаемому в настоящем изобретении,

можно успешно провести при температурах, более низких, чем обычно используемые в процедурах активации катализатора Фишера-Тропша. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления стадию (b) способа запуска проводят при температуре ниже 350°C, предпочтительно ниже 300°C, более предпочтительно ниже 250°C.

Синтез-газом, используемым в способе запуска, предлагаемом в настоящем изобретении, может являться поток любого подходящего синтез-газа. В предпочтительных вариантах осуществления поток синтез-газа, использующийся на стадии (b), содержит водород и монооксид углерода при отношении $H_2:CO$, составляющем от примерно 1:1 до примерно 10:1, например, от примерно 1:1 до примерно 8:1 или от 1:1 до примерно 5:1. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления поток синтез-газа, использующийся на стадии (b), содержит водород и монооксид углерода при отношении $H_2:CO$, составляющем от примерно 0,8:1 до примерно 3:1, предпочтительно от примерно 1:1 до примерно 2,5:1, например, примерно от 1,5:1 до 2:1. Предпочтительно, если стадию активации катализатора можно провести с использованием потока синтез-газа, обладающего таким же составом, как синтез-газ, который затем может быть использован для синтеза Фишера-Тропша с использованием катализатора. В других вариантах осуществления состав потока синтез-газа, использующегося на стадии (b), может отличаться от состава синтез-газа, использующегося для последующего синтеза Фишера-Тропша.

Поток синтез-газа, использующийся на стадии (b) способа запуска, может в основном состоять из синтез-газа или он может быть разбавленным. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления поток синтез-газа, использующийся на стадии (b), содержит синтез-газ, разбавленный инертным газом, предпочтительно азотом. Так, например, поток синтез-газа, использующийся на стадии (b), может содержать синтез-газ и инертный газ или в основном состоять из них, где содержание синтез-газа в потоке составляет не менее 20% об./об., предпочтительно не менее 30% об./об., например, не менее 40% об./об.

На стадии (b) способа запуска поток синтез-газа можно ввести во взаимодействие с катализатором при любой подходящей скорости потока, например, при ЧОСГ, равной от 100 до 15000 ч⁻¹. Предпочтительно, если на

стадии (b) поток синтез-газа вводят во взаимодействие с катализатором при ЧОСГ, равной от 500 до 12000 ч⁻¹, более предпочтительно от 3000 до 10000 ч⁻¹. Поскольку при восстановлении катализатора во время способа запуска, предлагаемого в настоящем изобретении, образуется меньшее количество воды, чем в случае типичного восстановления катализатора Фишера-Тропша, можно использовать сравнительно низкие скорости потока, поскольку отсутствует необходимость отвода образующейся воды.

Давлением потока синтез-газа, использующегося на стадии (b) способа запуска, может являться любое подходящее давление и им может являться в основном такое же давление, как необходимое для проведения последующего синтеза Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора. Так, например, давление потока синтез-газа, использующегося на стадии (b), может включать давление, которое повышается с течением времени, чтобы давление повысилось от атмосферного давления до давления, которое необходимо для проведения последующего синтеза Фишера-Тропша. Предпочтительно, если на стадии (b) поток синтез-газа вводят во взаимодействие с катализатором при давлении, равном от атмосферного давления до 51 бар абс., предпочтительно от 6 до 51 бар абс..

Предпочтительно, если менее 20 мол.% кобальта, содержащегося в активированном катализаторе, полученном на стадии (b) способа запуска, находится в форме оксида кобальта, более предпочтительно менее 10 мол.%, например, менее 5 мол.%.

На стадии (c) способа запуска температуру необязательно регулируют с обеспечением температуры проведения реакции, необходимой для проведения синтеза Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора, полученного на стадии (b). Следует понимать, что, поскольку способ запуска, предлагаемый в настоящем изобретении, можно проводить при сравнительно низкой температуре, подходящая температура, при которой проводят стадию (b), может являться в основном такой же, как температура, которую используют при проведении последующего синтеза Фишера-Тропша. Таким образом, может не потребоваться какое-либо особое изменение температуры при переходе от активации катализатора к проведению синтеза Фишера-Тропша. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления стадия (b) может включать

введение катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с потоком синтез-газа и при этом проведение подходящей процедуры линейного повышения температуры для обеспечения температуры катализатора, необходимой для последующего проведения синтеза Фишера-Тропша. Так, например, температуру катализатора можно повысить примерно до 150°C и затем пошагово повышать 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 проводить заключительное повышение температуры со скоростью, равной 1°C/ч, до обеспечения необходимой температуры и/или степени превращения СО.

В предпочтительных вариантах осуществления на стадии (с) способа запуска температуру регулируют с обеспечением температуры, равной от 100 до 400°C, предпочтительно от 150 до 350°C и более предпочтительно от 150 до 250°C. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления температуру поддерживают равной температуре, используемой на стадии (b), например, температуре, полученной при проведении на стадии (b) процедуры линейного повышения температуры.

В некоторых вариантах осуществления способ запуска дополнительно включает стадию проведения синтеза Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора, полученного на стадии (b).

Способ запуска и/или последующий способ Фишера-Тропша, проводимый после способа запуска, предпочтительно проводят в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем, с псевдооживленным слоем или в суспензионном реакторе. В некоторых или во всех вариантах осуществления способ Фишера-Тропша, который проводят с использованием содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, представляет собой способ Фишера-Тропша, проводимый в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем. 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,

например, путем экструзии пасты, к которой необязательно можно добавить необязательные вещества, способствующие экструзии, и/или связующие.

Синтез Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора можно проводить при любых подходящих условиях. Так, например, отношение объема водорода к объему монооксида углерода в синтез-газе предпочтительно находится в диапазоне от 0,5:1 до 5:1, более предпочтительно от 1:1 до 3:1 и наиболее предпочтительно 1,5:1 до 2,5:1. Поток синтез-газа, использующийся во время проведения синтеза Фишера-Тропша, может являться таким же, как использующийся на стадии (b) способа запуска, определенного выше, а также содержать другие газообразные компоненты, такие как азот, диоксид углерода, вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, каждый из которых предпочтительно содержится при концентрации, равной менее 30 об.%. Температура проведения реакции Фишера-Тропша предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 400°C, более предпочтительно от 150 до 350°C и наиболее предпочтительно от 150 до 250°C. Давление предпочтительно находится в диапазоне от атмосферного давления до 100 бар абс., более предпочтительно от 5 до 75 бар абс. и наиболее предпочтительно от 10 до 50 бар абс..

Хотя способ запуска, предлагаемый в настоящем изобретении, можно успешно проводить с использованием потока синтез-газа для активации катализатора, для активации катализатора также можно использовать водород при условиях, более мягких, чем обычно используемые. Таким образом, другим объектом является способ запуска, предназначенный для получения катализатора Фишера-Тропша, способ запуска включает стадии:

(a) получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта;

(b) введения катализатора, полученного на стадии (a), во взаимодействие с потоком восстановительного газа при температуре ниже 300°C при условиях, подходящих для активации катализатора для использования в синтезе Фишера-Тропша;

(с) необязательно регулирования температуры с обеспечением температуры проведения реакции, необходимой для проведения синтеза Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора, полученного на стадии (b).

5 За исключением специального использования восстановительного газа вместо синтез-газа, способ запуска может являться в основном таким же, как определенный выше в настоящем изобретении.

10 Предпочтительно, если восстановительным газом является водород. Так, например, поток восстановительного газа может содержать не менее 80% об./об. водорода, предпочтительно не менее 90% об./об. водорода, например, восстановительный газ может в основном состоять из водорода.

В предпочтительных вариантах осуществления температура, при которой на стадии (b) катализатор, полученный на стадии (a), вводят во взаимодействие с потоком восстановительного газа, может быть ниже 250°C.

15 Другим объектом является применение восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, определенного выше в настоящем изобретении, для увеличения степени превращения СО и/или производительности при проведении способа синтеза Фишера-Тропша, где восстановленный и пассивированный катализатор активируют путем введения катализатора во взаимодействие с потоком синтез-газа и/или при температуре ниже 300°C. Предпочтительно, если применение
20 включает активацию катализатора при условиях проведения способа, определенных выше в настоящем изобретении.

Настоящее изобретение описано со ссылкой на приведенные ниже неограничивающие примеры и прилагаемые чертежи, где:
25 на фиг. 1 схематически представлено расположение соединенных последовательно четырех слоев катализатора, предназначенных для восстановления катализатора.

на фиг. 2 схематически представлено расположение соединенных параллельно четырех слоев катализатора, предназначенных для проведения синтеза Фишера-Тропша.
30

Примеры

Синтез и пассивация катализатора

Исходный материал катализатора получали путем пропитки подложки из диоксида титана P25 раствором, содержащим гексагидрат нитрата кобальта и тетрагидрат ацетата марганца, с получением материала катализатора, содержащего 10 мас.% кобальта и 1 мас.% марганца, нанесенных на подложку. Материал подложки формовали и пропитывали активными компонентами, затем сушили прокаливали.

Серию катализаторов пассивировали в соответствии с приведенной ниже таблицей 1. Катализаторы получали с использованием полученного выше материала катализатора путем проводимого сначала в трубчатом реакторе с неподвижным слоем введения 10 г катализатора во взаимодействие с потоком, содержащим 100% водорода, при атмосферном давлении и при 300°C в течение 15 ч для восстановления кобальта, содержащегося в материале катализатора, затем температуру регулировали с обеспечением указанного значения температуры. Затем катализаторы вводили во взаимодействие с потоком кислородсодержащего газа при ЧОСГ, равной 2000 ч⁻¹, и при атмосферном давлении в течение 2 ч. За температурой катализаторов следили с помощью термопары, помещенной в слой катализатора.

Затем образцы катализаторов анализировали по методике термопрограммируемого восстановления (ТПВ) для определения количества оксида кобальта, который содержался в образцах катализаторов. Анализ по методике ТПВ проводили с использованием примерно 50 мг образца катализатора с помощью анализатора Micromeritics 2920 AutoChem II в комбинации со встроенным детектором теплопроводности (ДТП) и квадрупольным масс-спектрометром Cirrus 2. Образец помещали в U-образную трубку из кварцевого стекла и сушили в потоке аргона, нагревая от комнатной температуры до 110°C со скоростью, равной 5°C/мин, и выдерживая при этой температуре в течение 15 мин. Затем образцы охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры. Анализ по методике ТПВ проводили с использованием 4% об./об. водорода в аргоне (30 мл/мин) и при нагревании от комнатной температуры до 550°C со скоростью, равной 5°C/мин.

Таблица 1

	Температура (°C)	Содержание O ₂ (%)	Экзотермический пик (°C)	Оксид Со (%)
Пример 1	30	0,5	45	30
Пример 2	30	1,0	73	31
Пример 3	60	0,25	84	37
Пример 4 (сравнительный)	90	0,25	120	41
Пример 5*	90	<0,25	-	31

* Катализатором примера 5 являлся слой катализатора массой 10 г, расположенный после катализатора примера 4 и соединенный с ним последовательно, это обеспечивало поступление в последующий слой катализатора потока, обладающего содержанием кислорода, составляющим менее 0,25%.

Как можно видеть из таблицы 1, температура и содержание кислорода в кислородсодержащем потоке, можно менять для изменения содержания оксида кобальта в восстановленном и пассивированном катализаторе.

Синтез Фишера-Тропша

Пример 6 (сравнительный)

1,5 мл Прокаленного катализатора, не пассивированного в соответствии с приведенной выше методикой, помещали в микрореактор и восстанавливали в потоке H₂ (15 ч, 300°C, 100% H₂, 1 бар абс., ЧОСГ = 5000 ч⁻¹). После охлаждения газовый поток, проходящий над катализатором, заменяли на смесь синтез-газа (H₂/CO = 1,8) и 60% азота и давление поддерживали равным 43 бар абс. Температуру линейно повышали от равной 130°C со скоростью равной 10°C/ч, до обеспечения степени превращения СО, равной примерно 60% (примерно при 215°C).

Пример 7

Повторяли процедуру, описанную в примере 6, за исключением того, что использовали пассивированные катализаторы примеров 1 и 5 и не проводили восстановление катализатора в атмосфере водорода до его введения во взаимодействие с потоком синтез-газа и линейного повышения температуры от равной 130°C до равной примерно 215°C со скоростью равной 10°C/ч.

В таблице 2 представлены результаты для синтеза Фишера-Тропша, полученные при установившемся режиме, после проведения рабочего цикла в течение примерно 400-450 ч, с использованием катализаторов примеров 1 и 5, и примера 6.

5 Таблица 2

Катализатор	Рабочая температура (°С)	Степень превращения СО (%)	Селективность образования СН ₄ (%)	Селективность образования С ₅₊ (%)
Пример 6 (сравнительный)	215	60,7	5,5	88,0
Пример 1	216	60,5	5,3	88,0
Пример 5	215	62,5	6,2	87,6

10 Как можно видеть из таблицы 2, неожиданно оказалось, что восстановленные и пассивированные катализаторы, активированные в потоке синтез-газа, используемого для реакции Фишера-Тропша, обладают активностью, сравнимой с активностью катализатора, восстановленного водородом *in situ*.

15 Также проводили дополнительную реакцию Фишера-Тропша с использованием дополнительного катализатора, пассивированного по приведенной выше методике, который обладал содержанием оксида кобальта, равным 39%. Установлено, что катализатор является активным при его

использовании для синтеза Фишера-Тропша, однако он обладает относительно меньшей активностью, чем катализаторы примеров 1 и 5, приведенные выше.

Исследование однородности слоя катализатора

20 Для исследования однородности слоя катализатора использовали конфигурацию четырех соединенных слоев катализатора, состоящих из прокаленного содержащего кобальт катализатора и восстановленного и пассивированного катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении (прокаленный катализатор восстанавливали с использованием 50% Н₂/N₂, ЧОСГ, равной 8000 ч⁻¹, атмосферного давления, 300°С; затем его пассивировали с

25 использованием 1% О₂/N₂ при температуре <30°С). Проводили 3 исследования, представленные в приведенной ниже таблице 3, в соответствии с приведенной ниже общей методикой. Одно исследование проводили с использованием прокаленного катализатора, активированного с использованием 100% Н₂

(пример 8), другое исследование проводили с использованием прокаленного катализатора, активированного с использованием 50% H₂/N₂ (пример 9), и заключительное исследование проводили с использованием восстановленного и пассивированного катализатора, активированного с использованием 50% H₂/N₂ (пример 10).

Активация катализатора

Катализатор помещали на четыре неподвижных слоя, соединенные последовательно, как это показано на фиг. 1. Для восстановления кобальта, содержащегося в катализаторе над слоями катализатора пропускали водородсодержащий поток (100% H₂ или 50% H₂/N₂), начиная со слоя катализатора 1, и затем над слоями 2-4 (ЧОСГ 8000 ч⁻¹, 1 бар абс., 300°C).

Синтез Фишера-Тропша

После проведения описанной выше активации и охлаждения слоев катализатора над расположенными параллельно слоями катализатора пропускали отдельные потоки смеси, содержащей синтез-газ (H₂/CO = 1,8) и 51% азота, как это показано на фиг. 2 (ЧОСГ = 8795 ч⁻¹, 31 бар абс.). Таким образом можно было проанализировать активность каждого слоя катализатора в зависимости от его относительного расположения во время проведения активации. Температуру линейно повышали до 215°C и для каждого слоя катализатора определяли степень превращения СО при установившемся режиме температуры, равной 215°C, и ее значения представлены в приведенной ниже таблице 3. Также определяли температуру каждого слоя катализатора, которая была необходима для обеспечения соответствующей степени превращения, и ее значения представлены в приведенной ниже таблице 3.

Таблица 3

		Степень превращения СО (%)/слой катализатора			
	Активация	1	2	3	4
Пример 8	100% H ₂	38,0	30,5	25,6	27,3
Пример 9	50% H ₂ /N ₂	38,3	29,8	26,6	25,1
Пример 10	50% H ₂ /N ₂	37,2	38,1	39,7	35,9
		Температура в реакторе, необходимая для обеспечения соответствующей степени превращения (°C)/слой катализатора			
		1	2	3	4
Пример 8	100% H ₂	215	219	222	221
Пример 9	50% H ₂ /N ₂	219	224	227	228
Пример 10	50% H ₂ /N ₂	217	217	216	218

Как можно видеть из таблицы 3, если используют катализатор, который восстановлен и пассивирован в соответствии с настоящим изобретением (пример 10), то активность в четырех слоях катализатора является более равномерной, чем в случае использования прокаленного катализатора. Аналогичным образом, можно предположить, что в реакторе, содержащем один слой катализатора, будет наблюдаться такая же тенденция к улучшению однородности слоя катализатора в направлении от верхнего концевой участка слоя к нижнему концевой участку слоя.

Если не ограничиваться каким-либо определенными теоретическим соображениями, то можно предположить, что путем использования восстановленного и пассивированного катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, влияние воды, образующейся при активации катализатора, на нижний концевой участок слоя катализатора сведено к минимуму по сравнению со случаем использования обычной процедуры восстановления катализатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, способ включает следующие стадии:

- 5 (а) введение содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с восстановительным газом при условиях, подходящих для получения восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша;
- 10 (b) проводимое в неокислительной атмосфере регулирование температуры восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша с обеспечением температуры, находящейся в диапазоне от 0 до 200°C;
- 15 (с) введение восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с потоком кислородсодержащего газа, содержащего от 0,1 до 5% об./об. кислорода, при этом остальное составляет инертный газ, при температуре, находящейся в диапазоне от 0 до 200°C, для получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша;
- где на стадии (с) количество кислорода в потоке кислородсодержащего газа и температуру выбирают и поддерживают таким образом, чтобы получить
- 20 восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% содержащегося в нем кобальта находится в форме оксида кобальта.

25 2. Способ по п. 1, где от 20 до 38 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, предпочтительно где не более 35 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, например, не более 32 мол.%.

30 3. Способ по п. 1, где стадия введения во взаимодействие (с) включает введение восстановленного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша во взаимодействие с кислородсодержащим потоком при температуре, равной от

5 до 150°C, предпочтительно от 10 до 100°C, более предпочтительно от 20 до 80°C, например, от 30 до 60°C.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где кислородсодержащий
5 поток содержит от 0,2 до 2,5% об./об. кислорода, например, от 0,3 до 2% об./об. кислорода.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где кислородсодержащий
10 поток вводят во взаимодействие с восстановленным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем.

6. Способ по п. 5, где кислородсодержащий поток вводят во
15 взаимодействие с восстановленным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша при ЧОСГ (часовая объемная скорость газа), равной от 1000 до 30000 ч⁻¹, предпочтительно от 5000 до 10000 ч⁻¹.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию введения во
20 взаимодействие проводят при давлении, равном от 1 до 31 бар абс., предпочтительно от 1 до 6 бар абс., например, примерно при атмосферном давлении.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где количество кислорода в
25 потоке кислородсодержащего газа и температуру выбирают путем проведения следующих стадий:
(i) проведение стадий (а) - (с) способа получения катализатора Фишера-Тропша, обладающего определенным составом, и при определенном наборе условий проведения способа при первой температуре и с использованием потока кислородсодержащего газа, обладающего первым содержанием кислорода, с
30 получением предназначенного для исследования катализатора;
(ii) определение содержания кобальта в предназначенном для исследования катализаторе, который находится в форме оксида кобальта, путем проведения

термопрограммируемого восстановления предназначенного для исследования катализатора;

(iii) если содержание кобальта в предназначенном для исследования катализаторе, который находится в форме оксида кобальта, находится за пределами диапазона, составляющего от 15 до 40 мол.%, повторение стадий (i) и (ii) при второй температуре, отличающейся от первой температуры, и/или с использованием второго содержания кислорода, отличающегося от первого содержания кислорода.

10 9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где восстановленным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша является катализатор на подложке.

15 10. Способ по п. 9, где восстановленный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша нанесен на материал подложки, выбранный из группы, состоящей из следующих: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид церия, диоксид титана, оксид галлия, диоксид циркония, оксид магния, оксид цинка и их смеси, предпочтительно, если он выбран из числа следующих: диоксид титана, оксид цинка, диоксид церия, оксид алюминия или диоксид циркония и их смеси, более предпочтительно, если подложкой является диоксид титана.

25 11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где восстановленный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша содержит один или большее количество промоторов, предпочтительно выбранных 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, более предпочтительно выбранных из числа следующих: марганец, рений, рутений и их смеси.

30 12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша хранят в сухой атмосфере, предпочтительно в инертной атмосфере; и/или где на

восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша нанесено покрытие из воска или углеводородов.

5 13. Способ по п. 12, где на стадии (а) содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша восстанавливают путем введения катализатора во взаимодействие с потоком водорода при температуре, равной от 200 до 600°C, например, от 300 до 500°C.

10 14. Восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, полученный способом по любому из п.п. 1-13.

15 15. Способ запуска, предназначенный для получения катализатора Фишера-Тропша, способ запуска включает стадии:
(а) получения восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, где от 15 до 40 мол.% кобальта, содержащегося в катализаторе, находится в форме оксида кобальта;
(b) введения катализатора, полученного на стадии (а), во взаимодействие с потоком синтез-газа при условиях, подходящих для активации катализатора для использования в синтезе Фишера-Тропша;
20 (с) необязательно регулирования температуры с обеспечением температуры проведения реакции, необходимой для проведения синтеза Фишера-Тропша с использованием активированного катализатора, полученного на стадии (b).

25 16. Способ по п. 15, где стадию (b) проводят при температуре ниже 350°C, предпочтительно ниже 300°C, более предпочтительно ниже 250°C.

30 17. Способ по п. 15 или 16, где поток синтез-газа, использующийся на стадии (b), содержит водород и монооксид углерода при отношении H₂:CO, составляющем от примерно 1:1 до примерно 3:1, предпочтительно от примерно 1:1 до примерно 2,5:1, например, примерно от 1,5:1 до 2:1.

18. Способ по любому из п.п. 15-17, где менее 10 мол.% кобальта, содержащегося в активированном катализаторе, полученном на стадии (b), находится в форме оксида кобальта.

5 19. Способ по любому из п.п. 15-18, где на стадии (b) поток синтез-газа вводят во взаимодействие с катализатором при ЧОСГ, равной от 500 до 10000 ч⁻¹, предпочтительно от 1500 до 5000 ч⁻¹.

10 20. Способ по любому из п.п. 15-19, где на стадии (b) поток синтез-газа вводят во взаимодействие с катализатором при давлении, равном от атмосферного давления до 51 бар абс., предпочтительно от 6 до 51 бар абс..

15 21. Способ по любому из п.п. 15-20, где на стадии (c) температуру регулируют с обеспечением температуры, равной от 100 до 400°C, предпочтительно от 150 до 350°C и более предпочтительно от 150 до 250°C; или где на стадии (c) температуру поддерживают равной температуре, использующейся на стадии (b).

20 22. Способ по любому из п.п. 15-21, где от 20 до 38 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, предпочтительно где не более 35 мол.% кобальта, содержащегося в восстановленном и пассивированном содержащем кобальт катализаторе Фишера-Тропша, находится в форме оксида кобальта, например, не более 32
25 мол.%.

30 23. Способ по любому из п.п. 15-22, где восстановленным и пассивированным содержащим кобальт катализатором Фишера-Тропша, полученным на стадии (a), является катализатор на подложке, предпочтительно нанесенный на материал подложки по п. 10, где восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, использующийся на стадии (a), необязательно содержит один или большее количество промоторов по п. 11.

24. Способ по любому из п.п. 15-23, где восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, полученный на стадии (а), получают способом по любому из п.п. 1-13.

5

25. Способ по любому из п.п. 15-24, где восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша, полученный на стадии (а), получают в месте, отличающемся от места проведения способа запуска.

10

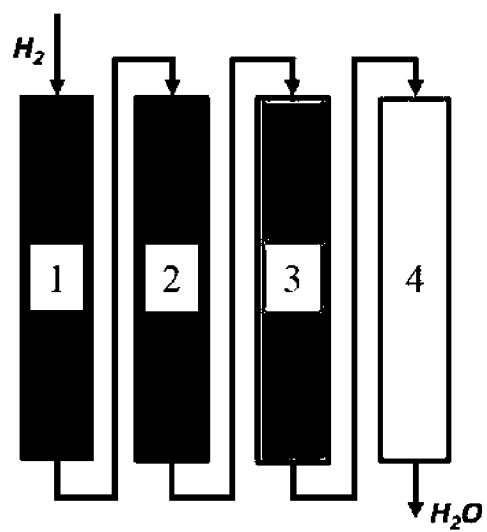
26. Способ по п. 25, где восстановленный и пассивированный содержащий кобальт катализатор Фишера-Тропша во время транспортировки хранят в сухой или инертной атмосфере.

15

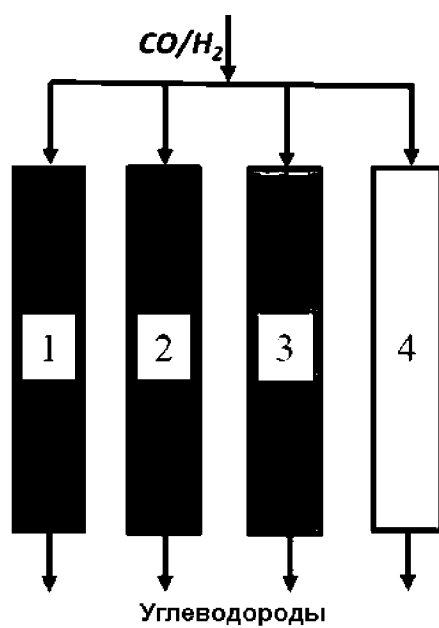
27. Применение восстановленного и пассивированного содержащего кобальт катализатора Фишера-Тропша, определенного в любом из п.п. 14, 15, 22 или 23, для увеличения степени превращения СО и/или производительности при проведении способа синтеза Фишера-Тропша, где восстановленный и пассивированный катализатор активируют путем введения катализатора во взаимодействие с потоком синтез-газа, предпочтительно при условиях по любому из п.п. 16, 17, 19 или 20.

20

1/1



ФИГ. 1



ФИГ. 2