

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202491611 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.09.20

(22) Дата подачи заявки  
2022.12.22

(51) Int. Cl. *B01J 23/889* (2006.01)  
*B01J 23/94* (2006.01)  
*B01J 37/18* (2006.01)  
*B01J 37/08* (2006.01)  
*C10G 2/00* (2006.01)

(54) АКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

(31) 21217621.8

(32) 2021.12.23

(33) EP

(86) PCT/IB2022/062704

(87) WO 2023/119236 2023.06.29

(71) Заявитель:

БП П.Л.К.; ДЖОНСОН МЭТТЮ  
ДЭВИ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД  
(GB)

(72) Изобретатель:

Патерсон Александер Джеймс, Уэст  
Джон, Мерсер Ричард Дж., Кларксон  
Джей Саймон, Бэйкер Роб, Кое Эндрю  
Джеймс (GB)

(74) Представитель:

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) Описаны, в общем, способы активации катализаторов синтеза Фишера-Тропша. В частности, в изобретении описан способ активации катализатора синтеза Фишера-Тропша, включающий: (i) вхождение катализатора в контакт с первой газовой композицией, содержащей по меньшей мере 80% N<sub>2</sub>, при давлении в диапазоне от 2 до 20 бар (изб.) и температуре, не превышающей 250°C, (ii) вхождение катализатора в контакт со второй газовой композицией, содержащей по меньшей мере 80% H<sub>2</sub>, с образованием газовой композиции H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> с мольным соотношением H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> в диапазоне от 0,2:1 до 2:1, в результате чего достигается давление в диапазоне от 10 до 30 бар (изб.), (iii) повышение температуры в диапазоне от 220 до 260°C, (iv) выдерживание катализатора в условиях стадии (iii) в течение периода выдержки в диапазоне от 2 до 96 ч.

A1

202491611

202491611

A1

## АКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

5 Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к процессам Фишера-Тропша, в частности, к способам активации катализатора синтеза Фишера-Тропша и его применения.

Уровень техники

10 Технология превращения синтез-газа в углеводороды с помощью процесса Фишера-Тропша получила известность десятилетия назад, но в силу ряда обстоятельств уступала в эффективности другим методам синтеза углеводородов. Возрастающее значение альтернативных источников энергии выразилось в возобновлении интереса к процессу Фишера-Тропша (ФТ),  
15 поскольку он представляет собой прямой и экологически приемлемый способ получения высококачественного топлива и химического сырья.

Известны процессы ФТ, обеспечивающие получение линейных углеводородов для использования в топливе, а также оксигенатов, которые могут служить в качестве ценного химического сырья. Углеводородное топливо,  
20 получаемое в результате процессов ФТ, в большей степени способно соответствовать все более строгим экологическим нормам по сравнению с обычным топливом, получаемым на нефтеперерабатывающих заводах, поскольку топливо, получаемое на основе процесса ФТ, имеет, в основном, более низкое содержание серы, азота и ароматических соединений, которые способствуют  
25 выбросу в атмосферу активных загрязняющих веществ, таких как SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> и твердые частицы. Спирты, полученные в результате процессов ФТ, часто имеют более высокое октановое число, чем углеводороды, и вследствие этого сгорают более основательно, что снижает воздействие такого топлива на окружающую среду. Полученные спирты и другие оксигенаты могут также использоваться в  
30 качестве реагентов в других процессах, например в синтезе смазочных материалов.

Было обнаружено, что ряд переходных металлов обладает каталитической активностью при превращении синтез-газа в углеводороды и их оксигенированные производные. В частности, были изучены кобальт, никель и

железо, часто в сочетании с материалами-носителями, наиболее распространенными из которых являются глинозем, кремнезем и углерод.

При обычном приготовлении кобальтсодержащих катализаторов синтеза ФТ на носителе твердый материал-носитель контактирует с раствором растворимого соединения кобальта, такого как нитрат кобальта. Затем пропитанный носитель прокаливают и/или окисляют до образования оксида кобальта, обычно одного или более из  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Однако такие оксиды обычно обладают низкой каталитической активностью ФТ и должны быть восстановлены до образования предпочтительных каталитически активных соединений металлического кобальта.

Задача эффективного восстановления и активации катализатора сохраняет свою актуальность. В крупномасштабных реакторах такие конкурирующие факторы как температура, давление, объемная скорость подачи газа (ОСПГ) и состав активирующего газа должны быть сбалансированы в соответствии с допусками системы, конструктивными ограничениями оборудования и энергетическими соображениями. Соответственно, существует необходимость в разработке улучшенных протоколов активации катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

#### Краткое изложение сущности изобретения

Авторы изобретения разработали способы активации катализаторов синтеза Фишера-Тропша с повышенной энергетической и материальной эффективностью.

Так, одним объектом настоящего изобретения является способ активации катализатора синтеза Фишера-Тропша, включающий:

(I) вхождение катализатора в контакт с первой газовой композицией, содержащей по меньшей мере 80%  $\text{N}_2$ , при давлении в диапазоне от 2 до 20 бар (избыточное – изб.) и температуре, не превышающей  $250^\circ\text{C}$ ,

(II) введение в первую газовую композицию при температуре ниже  $175^\circ\text{C}$  второй газовой композиции, содержащей по меньшей мере 80%  $\text{H}_2$ , с образованием газовой композиции  $\text{H}_2/\text{N}_2$  с мольным соотношением  $\text{H}_2:\text{N}_2$  в диапазоне от 0,2:1 до 2:1, в результате чего достигается давление в диапазоне от 10 до 30 бар (изб.),

(III) повышение температуры в диапазоне от 220°C до 260°C со скоростью линейного изменения не более 20°C/час и ОСПГ в диапазоне от 2000 до 8000 ч<sup>-1</sup>,

(IV) выдерживание катализатора в условиях стадии (III) в течение периода выдержки в диапазоне от 2 до 96 часов,

5 (V) охлаждение катализатора до температуры, не превышающей 150°C.

Другим объектом настоящего изобретения является способ, представленный в настоящем описании и дополнительно включающий, во время стадий (II)-(V), мониторинг концентрации воды в газовой композиции H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

10 Прочие объекты изобретения будут очевидны специалистам в данной области техники из приведенного ниже описания.

#### Краткое описание чертежей

На фигуре приведено схематическое изображение реактора, подходящего для использования в способах, представленных в настоящем описании.

#### Подробное описание изобретения

15 Настоящее изобретение относится к способам активации катализатора синтеза Фишера-Тропша. Типичная активация, известная в данной области техники, включает использование высоких температур, превышающих 300°C, и чистого газообразного водорода. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что такие простые протоколы активации плохо подходят для  
20 крупномасштабных реакторов, в которых используются большие количества катализатора и восстановительного газа. В крупных масштабах используется компрессор, способный обрабатывать более 5000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>·ч при давлении свыше 10 бар (изб.). В абсолютном выражении в типичном реакторе, состоящем из 1000 реакторных труб, используется более 20 м<sup>3</sup> катализатора. Критически важным  
25 аспектом является то, что компрессоры, работающие в таких экстремальных условиях, имеют узкие допуски и расчетные диапазоны в отношении ОСПГ. Компрессоры рассчитаны прежде всего на процесс конверсии по Фишеру-Тропшу, а не на очень нерегулярный (но не менее важный) процесс активации катализатора. По этой причине они часто рассчитаны на 20-50 бар (изб.) синтез-  
30 газа/инертных газов, которые при активации имеют бóльшую массу, чем чистый водород. Все это приводит к отклонению от оптимальных лабораторных условий активации, характеризующихся низким давлением, высокой концентрацией водорода и высокой ОСПГ. Компрессоры обычно ориентированы на работу в

условиях процесса ФТ, характерных для крупномасштабных реакторов, где водород, обладающий низкой массой, составляет лишь часть поступающего синтез-газа. Во время активации катализатора эти ограничения препятствуют процессу восстановления, поскольку компрессор работает только при

5 пониженном парциальном давлении водорода, повышенном давлении в реакторе и/или низкой ОСПГ газа, что приводит к замедлению восстановления и повреждению катализатора в результате спекания. Соответственно, авторы настоящего изобретения обнаружили, что температура, ОСПГ, давление в реакторе и состав восстановительного газа должны тщательно контролироваться

10 относительно друг друга. Кроме того, при восстановлении катализатора часто образуется большое количество воды, которую необходимо удалять экономически приемлемым образом во избежание преждевременной дезактивации катализатора.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что получение

15 катализаторов синтеза Фишера-Тропша, обладающих высокой эффективностью, возможно только при соблюдении баланса между давлением активации, температурой, процентным содержанием  $H_2$  и ОСПГ. В промышленном масштабе подача газов осуществляется с помощью компрессора высокой производительности. В некоторых вариантах осуществления изобретения,

20 представленных в настоящем описании, объемная производительность компрессора составляет по меньшей мере  $5000 \text{ Нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ . Использование такого компрессора создает значительные проблемы при проектировании, которые не встречаются в исследованиях меньшего масштаба. Например, авторы изобретения обнаружили, что существует противоречие между ОСПГ и

25 процентным содержанием  $H_2$ : было установлено, что для удаления избытка воды, образующегося в качестве побочного продукта восстановления, требуется высокая ОСПГ. Однако эксплуатация промышленного компрессора при высокой объемной скорости подачи газа, имеющего низкую плотность (такого как  $H_2$ ), является очень затруднительной и неэффективной. Достижение высокой ОСПГ

30 является проблематичным в первую очередь из-за более низкого давления, необходимого для активации, однако имеет также место воздействие газообразного  $H_2$  с низкой молекулярной массой, также снижающее напор,

развиваемый компрессором, вследствие чего для поддержания баланса этого напора с перепадом давления в контуре поток также должен уменьшаться.

Кроме того, использование очень высокого содержания  $H_2$  усложняет конструкцию компрессора и удорожает его – как из-за металлургических проблем, связанных с высокими скоростями вращения рабочего колеса, приводящими к высоким температурам, так и из-за других проблем, связанных с проектированием оборудования для рабочей среды с высоким содержанием водорода, такого как системы уплотнений. Однако реагент, предназначенный для реакции восстановления, должен содержать определенное количество  $H_2$ . Поэтому существует настоятельная необходимость получения смеси  $N_2$  и  $H_2$  в соответствии с изложенным в настоящем описании.

Другой пример: высокое значение ОСПГ в промышленном компрессоре возможно только при высоком давлении. Высокое давление также является предпочтительным для запуска реакции восстановления путем повышения парциального давления  $H_2$ . Однако работа под высоким давлением приводит к неэффективному удалению воды, поскольку авторы изобретения обнаружили, что высокие рабочие давления могут привести к скоплению воды в порах катализатора. Соответственно, диапазоны давлений, указанные в настоящем описании, отражают критический диапазон, который уравнивает эти конкурирующие факторы.

Еще один пример: необходимо тщательно контролировать температуру. Более высокие температуры способствуют более полному восстановлению, а также удалению воды. Однако при превышении определенной температуры (например, в некоторых вариантах осуществления изобретения – выше  $260^\circ C$ ) металлические компоненты реактора могут стать нестабильными и подверженными повреждению. Соответственно, поддержание низкой температуры позволяет избежать капитальных затрат, связанных с сооружением реактора, который может выдерживать экстремальные температуры. Механические ограничения обусловлены желанием использовать продувку корпуса паром для получения давления, требуемого для восстановления. Например, температура восстановления  $250^\circ C$  соответствует давлению насыщения, которое составляет чуть менее 40 бар (абсолютное – абс.) и может быть отрегулировано для парового барабана, связанного с конвертером ФТ.

Более высокие температуры потребовали бы более высокого давления пара и более высокого номинального давления для корпуса, но также потребовали бы более толстых труб, выдерживающих дополнительное внешнее давление, что привело бы к увеличению капитальных затрат.

5 Соответственно, одним объектом настоящего изобретения является способ активации катализатора синтеза Фишера-Тропша, включающий:

(I) вхождение катализатора в контакт с первой газовой композицией, содержащей по меньшей мере 80%  $N_2$ , при давлении в диапазоне от 2 до 20 бар (изб.) и температуре, не превышающей 250°C,

10 (II) введение катализатора в контакт со второй газовой композицией, содержащей по меньшей мере 80%  $H_2$ , с образованием газовой композиции  $H_2/N_2$  с мольным соотношением  $H_2:N_2$  в диапазоне от 0,2:1 до 2:1, в результате чего достигается давление в диапазоне от 10 до 30 бар (изб.),

(III) повышение температуры в диапазоне от 220°C до 260°C со скоростью линейного изменения не более 20°C/час и ОСПГ в диапазоне от 2000 до 8000 ч<sup>-1</sup>,

(IV) выдерживание катализатора в условиях стадии (III) в течение периода выдержки в диапазоне от 3 до 72 часов,

(V) охлаждение катализатора до температуры, не превышающей 150°C.

Другим объектом настоящего изобретения является способ, представленный в настоящем описании и включающий отдельную стадию сушки катализатора перед стадией (I) либо сушку на стадии (I) как часть обработки первой газовой композицией.

Как более подробно изложено ниже, для реализации процессов, представленных в настоящем описании, могут быть использованы различные реакционные системы, в том числе стандартные системы, в которые специалист среднего уровня квалификации в данной области техники вносит изменения по мере необходимости. Для регулирования температуры реактора во время активации и запуска могут быть использованы подходящие средства, известные специалистам в данной области техники и включающие электрический нагрев, прямой нагрев реакторных труб паром или непрямой нагрев паром с помощью эжектора или струйного насоса для нагрева контура циркуляции воды вокруг реакторных труб. На фигуре схематически представлен пример реакционной системы, используемой для реализации процессов, предлагаемых в изобретении.

Реактор 110 загружается катализатором 120. Газ (например, первая или вторая газообразные композиции или их комбинации) подается через впускной канал 101 и проходит, в некоторых вариантах осуществления изобретения, по прямоточной схеме, покидая систему через выпускной канал 104.

- 5 Непрореагировавший газ удаляется, в некоторых вариантах осуществления изобретения, через рециркуляционный выпуск 102 и возвращается, в некоторых вариантах осуществления, обратно во впускной канал 101 через контур 103 рециркуляции сырья и сушилку 130 для удаления влаги.

10 Процессы, представленные в настоящем описании, могут быть реализованы в реакторе Фишера-Тропша с выполнением активации непосредственно в этом реакторе (*in situ*). В альтернативном варианте специалист среднего уровня квалификации в данной области может выбрать активацию катализатора в специально предусмотренном для этого реакторе, а затем осуществить подачу активированного катализатора, желательно в инертных условиях, в реактор  
15 Фишера-Тропша для проведения синтеза.

Как отмечалось выше, способ, представленный в настоящем описании, в определенных вариантах осуществления изобретения включает стадию вхождения катализатора в контакт с газом, состоящим, в основном, из  $N_2$ , при сравнительно низких температурах и давлениях. Авторы настоящего  
20 изобретения неожиданно обнаружили, что первоначальное повышение давления на стадии (I) успешно выполняется при использовании преимущественно газообразного азота, а не газа с высоким содержанием  $H_2$ . Без привлечения какой-либо теории авторы настоящего изобретения установили, что повышение давления в реакторе с помощью более тяжелого газа, такого как  $N_2$ , является  
25 гораздо более эффективным, чем повышение давления с помощью  $H_2$  или газа, содержащего большие количества  $H_2$ . Это обусловлено тем, что в промышленном масштабе подача под давлением газа, содержащего большое количество  $H_2$ , затруднено из-за ограничений, связанных с промышленным компрессором. Соответственно, первая газовая композиция содержит  
30 преимущественно газообразный  $N_2$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, первая газовая композиция содержит по меньшей мере 85%  $N_2$ , например по меньшей мере 90%  $N_2$ , или по меньшей мере 95%  $N_2$ , или по меньшей мере 99%  $N_2$ . В некоторых вариантах

осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, первая газовая композиция содержит не более 10%  $H_2$ , например не более 5%  $H_2$ , или 3%  $H_2$ , или 1%  $H_2$ , или 0,1 %  $H_2$ , или 0,01 %  $H_2$ . В частных вариантах осуществления изобретения первая газовая композиция практически не  
5 содержит  $H_2$ .

В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, давление во время вхождения катализатора в контакт на стадии (I) находится в диапазоне от 4 до 20 бар (изб.), например в диапазоне от 4 до 15 бар (изб.), или от 4 до 12 бар (изб.), или от 4 до 10 бар (изб.), или от 4 до 8  
10 бар (изб.), или от 5 до 20 бар (изб.), или от 6 до 20 бар (изб.), или от 8 до 20 бар (изб.), или от 10 до 20 бар (изб.). В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, температура во время вхождения катализатора в контакт на стадии (I) составляет не более 140°C или не более 135°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения,  
15 представленных в настоящем описании, температура во время вхождения катализатора в контакт на стадии (I) составляет по меньшей мере 80°C, например по меньшей мере 100°C, или по меньшей мере 110°C, или по меньшей мере 120°C.

Вторую газовую композицию вводят в реакционную зону для того, чтобы  
20 довести мольное соотношение  $H_2:N_2$  до требуемого уровня. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, вторая газовая композиция содержит по меньшей мере 85%  $H_2$ , например по меньшей мере 90%  $H_2$ , или по меньшей мере 95%  $H_2$ , или по меньшей мере 99%  $H_2$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения,  
25 представленных в настоящем описании, вторая газовая композиция содержит не более 10%  $N_2$ , например не более 5%  $N_2$ , или 3%  $N_2$ , или 1%  $N_2$ , или 0,1 %  $N_2$ , или 0,01 %  $N_2$ . В частных вариантах осуществления изобретения вторая газовая композиция по существу не содержит  $N_2$ .

Как указано в настоящем описании, состав газовой композиции  $H_2/N_2$ ,  
30 образующейся на стадии (II), может быть благоприятным образом скорректирован с помощью второй газовой композиции до требуемого мольного соотношения  $H_2$  и  $N_2$ . Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая композиция  $H_2/N_2$ ,

образовавшаяся на стадии (II), имеет мольное соотношение  $H_2:N_2$  в диапазоне от 0,3:1 до 2:1 (например, в диапазоне от 0,4:1 до 2:1, или от 0,5:1 до 2:1, или от 0,6:1 до 2:1, или от 0,7:1 до 2:1, или от 0,8:1 до 2:1, или от 0,2:1 до 1,8:1, или от 0,2:1 до 1,6:1, или от 0,2:1 до 1,4:1, или от 0,2:1 до 1,2:1, или от 0,4:1 до 1,4:1, или от 0,6:1 до 1,4:1, или от 0,6:1 до 1,2:1, или от 0,8:1 до 1,2:1).

Введение второй газовой композиции в реакционную зону может привести к повышению давления из-за добавления дополнительного газа. Поскольку  $H_2$  расходуется в процессе восстановления с образованием воды, его можно при необходимости восполнить добавлением дополнительных количеств второй газовой композиции для поддержания целевого мольного соотношения  $H_2$  и  $N_2$ . Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, давление, возникающее в результате стадии (II), находится в диапазоне от 12 до 30 бар (изб.), например в диапазоне от 14 до 30 бар (изб.), или от 14 до 30 бар (изб.), или от 14 до 24 бар (изб.), или от 14 до 22 бар (изб.), или от 14 до 20 бар (изб.), или от 20 до 30 бар (изб.), или от 22 до 30 бар (изб.), или от 24 до 30 бар (изб.), или от 24 до 28 бар (изб.).

Как, далее, указано в настоящем описании некоторых вариантов осуществления изобретения, во время стадии (III) давление может быть увеличено с целью регулирования условий активации. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, стадия (III) дополнительно включает повышение давления до значения в диапазоне от 20 до 50 бар (изб.), например в диапазоне от 20 до 45 бар (изб.), или от 20 до 40 бар (изб.), или от 20 до 35 бар (изб.). Повышение давления может быть достигнуто путем введения первой газовой композиции, введения второй газовой композиции или их смеси.

Линейное повышение температуры предпочтительно выполняется с относительно малой скоростью, чтобы защитить катализатор. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, температуру повышают со скоростью линейного изменения в диапазоне от  $1^\circ C$  до  $20^\circ C$  в час, например в диапазоне от  $3^\circ C$  до  $20^\circ C$  в час или в диапазоне от  $5^\circ C$  до  $20^\circ C$  в час.

Как указано в настоящем описании, температура во время стадии (III) линейно повышается до значения, подходящего для осуществления эффективной

активации. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, температура во время стадии (III) повышается до значения в диапазоне от 230°C до 260°C, например в диапазоне от 240°C до 260°C.

5 Как указано в настоящем описании, во время стадии (IV) катализатор выдерживают в конечных условиях стадии (III) в течение периода выдержки, достаточного для того, чтобы произошла активация катализатора. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, катализатор выдерживают в условиях  
10 стадии (III) в течение периода выдержки в диапазоне от 2 до 96 часов, например в диапазоне от 2 до 72 часов, или от 2 до 48 часов, или от 3 до 96 часов, или от 3 до 72 часов, или от 3 до 48 часов, или от 4 до 72 часов, или от 4 до 48 часов, или от 6 до 48 часов.

Как указано в настоящем описании, после активации катализатор  
15 охлаждают в рамках стадии (V). В частных вариантах осуществления изобретения катализатор охлаждают, поддерживая его контакт с H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или газовой композицией H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая композиция H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> на стадии (V) имеет мольное соотношение H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>, по существу совпадающее с  
20 мольным соотношением H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> газовой композиции H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> на стадии (II), например имеет соотношение H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> в пределах 30% (например, в пределах 20% или в пределах 10%) от мольного соотношения H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> газовой композиции H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> на стадии (II).

Как описано выше, авторы настоящего изобретения обнаружили, что  
25 концентрация воды, находящейся в газообразном состоянии, является важным параметром во время активации и должна тщательно контролироваться. Этот параметр, вероятно, будет измеряться на выходе из реактора или на входе в реактор, чтобы показать уровень воды, выделяющейся в процессе восстановления, а также эффективность осушки потока рециркулирующего газа.  
30 Если концентрация воды в выходящем газе слишком мала, то, возможно, имеет место недостаточное восстановление. Напротив, если концентрация воды слишком велика, то это может привести к повреждению катализатора синтеза Фишера-Тропша. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления

изобретения, представленных в настоящем описании, способ дополнительно включает, во время стадий (II)-(V), контроль концентрации воды в газовой композиции  $H_2/N_2$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, способ также включает – если  
5 концентрация воды превышает определенный пороговый уровень, – регулирование скорости линейного изменения температуры для замедления восстановления до тех пор, пока концентрация воды не вернется к целевому диапазону.

После активации и охлаждения катализатор может контактировать в  
10 реакционной зоне с газовой реакционной смесью, которая включает как  $H_2$ , так и CO в объемном соотношении  $H_2:CO$  в диапазоне от 1:1 до 3:1. Специалист среднего уровня квалификации в данной области техники выберет желаемое соотношение, основываясь, в частности, на объемном соотношении  $H_2:CO$ , требуемом для использования в завершающем процессе синтеза FT в  
15 стационарном режиме. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая реакционная смесь содержит  $H_2$  и CO в объемном соотношении  $H_2:CO$  в диапазоне от 1:1 до 2,5:1, или от 1:1 до 2:1, или от 1,5:1 до 3:1, или от 1,5:1 до 2,5:1, или от 1,5:1 до 2:1, или от 2:1 до 3:1, или от 2:1 до 3:1. В различных вариантах осуществления  
20 изобретения, представленных в настоящем описании, газовая реакционная смесь содержит  $H_2$  и CO в объемном соотношении  $H_2:CO$  в диапазоне от 1,5:1 до 2,5:1.

Газовая реакционная смесь может также включать другие инертные газы. Например, газовая реакционная смесь может включать диоксид углерода, метан,  $N_2$  или легкие углеводородные газы в количестве, превышающем 30%, например  
25 превышающем 20% или 10%.

В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая реакционная смесь содержит по меньшей мере 20 об.%  $H_2$  и CO (то есть совокупная доля  $H_2$  и CO составляет по меньшей мере 20 об.%). Например, в различных вариантах осуществления изобретения,  
30 представленных в настоящем описании, газовая реакционная смесь содержит по меньшей мере 30 об.%  $H_2$  и CO (например, по меньшей мере 35 об.%  $H_2$  и CO). В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем

описании, газовая реакционная смесь содержит по меньшей мере 40 об.%  $H_2$  и CO (например, по меньшей мере 45 об.%  $H_2$  и CO).

В качестве инертного газа в газовой реакционной смеси может быть использован газообразный азот. В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая реакционная смесь дополнительно содержит  $N_2$  в количестве до 80 об.%, например до 70 об.%, или до 60 об.%, или до 50 об.%. Например, в частных вариантах осуществления изобретения газовая реакционная смесь содержит  $N_2$  в количестве, находящемся в диапазоне от 20 до 80 об.%, например от 20 до 70 об.%, или от 20 до 60 об.%, или от 30 до 80 об.%, или от 30 до 70 об.%, или от 30 до 60 об.%, или от 40 до 80 об.%, или от 40 до 70 об.%, или от 40 до 60 об.%.  
5  
10

Общее количество реакционноспособных исходных газов (таких как  $H_2$ , CO и олефины) в газовой реакционной смеси для способов, представленных в настоящем описании, является предпочтительно высоким и составляет, например, по меньшей мере 90 об. %, или по меньшей мере 80 об. %, или по меньшей мере 75 об. %, или по меньшей мере 70 об. %.  
15

Газовая реакционная смесь может также содержать другие газообразные компоненты, такие как вода, метан и другие насыщенные и/или ненасыщенные легкие углеводороды, предпочтительно присутствующие в общей концентрации, составляющей менее 30% по объему.

По достижении температуры, при которой начинается реакция Фишера-Тропша (обычно около 150-180°C), в реакционной зоне начинает образовываться продукт, представляющий собой углеводородную композицию. А после выхода установки Фишера-Тропша на стационарный режим работы (например, в условиях стадий (IV) и (V)) формирование углеводородной композиции продолжается, чем обеспечивается получение требуемого продукта.  
20  
25

Соблюдая ограничения, приведенные в настоящем описании, специалист среднего уровня квалификации в данной области техники может адаптировать обычные процессы Фишера-Тропша для получения процессов, предлагаемых в изобретении. Например, температура синтеза Фишера-Тропша может соответственно находиться в диапазоне 200-400°C, например 200-300°C, или 210-400°C, или 210-300°C, или 220-400°C, или 220-300°C. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, температура синтеза Фишера-Тропша находится в диапазоне 200-250°C,  
30

например 200-240°C, или 200-230°C, или 200-220°C, или 210-250°C, или 210-240°C, или 210-230°C, или 220-250°C, или 220-240°C, или 230-250°C. Давление реакции может соответственно находиться в диапазоне от 10 до 45 бар (изб.), например 20-40 бар (изб.), или 30-45 бар (изб.), или 30-40 бар (изб.), или 30-35 бар (изб.), или 35-45 бар (изб.), или 35-40 бар (изб.), или 40-45 бар (изб.).

Реакция синтеза Фишера-Тропша может быть проведена в реакторе любого подходящего типа, например в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с трехфазным псевдооживленным слоем или реакторе CANS™ (US8906970, US8722747, US8906970, US10252236, US10654018). В частности, применительно к реакторам CANS пассивированный каталитический материал, упомянутый в настоящем описании, может быть упакован в модульный контейнер для катализатора, пригодный для использования в трубе реактора CANS (например, за пределами реакторной площадки с последующей транспортировкой на последнюю).

Состав углеводородной композиции может варьироваться в зависимости от изменений условий процесса, известных в данной области техники. В некоторых вариантах осуществления изобретения углеводородная композиция содержит углеводороды (например, линейные углеводороды, разветвленные углеводороды, насыщенные или ненасыщенные углеводороды) и их оксигенированные производные. Примеры их оксигенированных производных включают углеводороды с одной или несколькими функциональными группами спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, углеводородная композиция содержит по меньшей мере одно из алканов, алкенов и спиртов.

Специалист среднего уровня квалификации в данной области техники подберет подходящие каталитические материалы для использования в процессах, представленных в настоящем описании. В ряде предпочтительных вариантов реализации процессов, представленных в настоящем описании, катализатор включает кобальт и, в некоторых случаях, один или более других металлов или модификаторов реакции, размещенных на носителе. Размещенные на носителе материалы на основе кобальта хорошо известны в данной области

техники и, как правило, могут быть модифицированы для использования в процессах и материалах, представленных в настоящем описании.

Каталитические материалы, упомянутые в настоящем описании, включают кобальт в различных формах, носитель и, в некоторых случаях, другие металлы или модификаторы реакции. Размещенные на носителе материалы на основе кобальта хорошо известны в данной области техники и, как правило, могут быть модифицированы для использования в процессах и материалах, представленных в настоящем описании.

В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, упомянутые в нем каталитические материалы включают кобальт в диапазоне от 5 до 35 процентов по массе (мас.%) в пересчете на кобальт (0). Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, кобальт может присутствовать в диапазоне 7-35 мас.%, или 10-35 мас.%, или 5-25 мас.%, или 7-25 мас.%, или 10-25 мас.%, или 5-20 мас.%, или 7-20 мас.%, или 10-20 мас.%.

Каталитические материалы, упомянутые в настоящем описании, могут включать другие виды металлов, например в качестве промоторов. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, каталитический материал содержит марганец, например в количестве, составляющем не более 15 мас.%, например не более 12 мас.%, или не более 10 мас.%, или не более 7 мас.%, при расчете как марганец (0). В некоторых таких вариантах осуществления изобретения каталитический материал включает марганец в количестве, находящемся в диапазоне 0,1-15 мас.%, например 0,5-12 мас.% или 0,5-10 мас.%. Конечно, в других вариантах осуществления изобретения марганец по существу отсутствует (например, присутствует менее 0,1 мас.% или менее 0,5 мас.% марганца).

Способы, представленные в настоящем описании, эффективно обеспечивают восстановление катализатора синтеза Фишера-Тропша. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, перед стадией (I) по меньшей мере часть кобальта присутствует в виде оксида кобальта и/или гидроксида кобальта. Например, кобальт может присутствовать в виде оксида кобальта (например,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  или их комбинации), гидроксида кобальта (например,

Со(ОН)<sub>2</sub>, Со(ОН)<sub>3</sub> или их комбинации) либо комбинации оксида кобальта и гидроксида кобальта. Катализатор может быть приготовлен с использованием методов, общепринятых в данной области техники. В некоторых вариантах осуществления изобретения кобальт оказывается на носителе в результате  
5 нанесения на последний раствора, содержащего растворимую соль кобальта (например, нитрат кобальта), и прокаливания и/или окисления полученной комбинации, вследствие чего на носителе остаются нерастворимые частицы кобальта (например, в виде оксида кобальта). Например, кобальт может представлять собой оксид кобальта (например, СоО, Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, Со<sub>2</sub>О<sub>3</sub> или их  
10 комбинацию), гидроксид кобальта (например, Со(ОН)<sub>2</sub>, Со(ОН)<sub>3</sub> или их комбинацию) либо комбинацию оксида кобальта и гидроксида кобальта.

В различных вариантах осуществления изобретения после процессов активации, представленных в настоящем описании, по меньшей мере часть кобальта присутствует в виде кобальта (0). Соответственно, в некоторых  
15 вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, кобальт катализатора после стадии (V) включает кобальт (0) в количестве по меньшей мере 50%, например по меньшей мере 75% или по меньшей мере 90% по отношению к общему количеству кобальта.

В данной области техники известны различные материалы-носители,  
20 которые могут быть выбраны на основе конкретных требований применительно к реактору ФТ или других химических, механических или экономических требований. В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, носитель содержит по меньшей мере одно из следующего: оксид титана, оксид циркония, оксид церия, оксид  
25 алюминия, оксид кремния и оксид цинка. В частных вариантах осуществления изобретения носитель содержит конкретно одно из следующего: оксид титана, оксид циркония, оксид церия, оксид алюминия, оксид кремния и оксид цинка. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, носителем является оксид (диоксид) титана.

### 30 Примеры

Приведенные ниже примеры иллюстрируют способы, представленные в настоящем описании в конкретных вариантах осуществления изобретения, и

различные их применения. Они приведены исключительно в целях пояснения и не должны рассматриваться как ограничивающие объем изобретения.

#### Пример 1

В реактор Фишера-Тропша загружали катализатор, содержащий, в пересчете на элементы, 10% Co и 1% Mn на TiO<sub>2</sub>. Катализатор высушивали при 130°C в N<sub>2</sub> в течение 2 часов. Затем в реактор вводили газообразный N<sub>2</sub> для достижения начального давления 10 бар (изб.). После этого был введен H<sub>2</sub> для достижения общего давления 20 бар (изб.) и мольного соотношения H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>, равного 1:1, при ОСПГ, составлявшей 5000 ч<sup>-1</sup>. Затем температуру повышали с начального значения 130°C до значения 250°C со скоростью линейного изменения 10°C/час и выдерживали в течение 24 часов для образования восстановленного катализатора. В течение этого времени контролировали концентрацию воды и поддерживали ее на уровне ниже 5000 ppm. Затем катализатор охлаждали до температуры 130°C и вводили синтез-газ в мольном соотношении H<sub>2</sub>:CO, равном 1,8:1. После повышения температуры до 220°C начался синтез Фишера-Тропша.

#### Пример 2

Протокол активации, представленный в примере 1, был повторен за исключением того, что начальное давление при N<sub>2</sub> составляло 15 бар (изб.), а общее давление после введения H<sub>2</sub> составляло 30 бар (изб.).

#### Сравнительный пример 1

Катализатор восстанавливали путем линейного изменения давления до 1 бар (изб.) при 100%-ном содержании H<sub>2</sub> и нагреве до 300°C в течение 15 часов, затем охлаждали и подвергали синтезу в условиях Фишера-Тропша как в примере 1.

Результаты примеров 1 и 2, а также сравнительного примера 1 обобщены в Таблице 1.

Таблица 1

	Активирующий газ	Температура активации	Давление активации	Температура ФТ	Конверсия CO, %	Селективность по C <sub>5+</sub>	Селективность по C <sub>H<sub>4</sub></sub>
Сравнительный пример 1	100% H <sub>2</sub>	300°C	1 бар (изб.)	220°C	60,1	87,5	6,3
Пример 1	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	250°C	20 бар (изб.)	220°C	56,1	88,6	5,4
Пример 2	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	250°C	30 бар (изб.)	220°C	60,1	88,2	5,3

Как видно из таблицы 1, несмотря на повышенное процентное содержание  $H_2$  и повышенную температуру, что должно было бы способствовать активации катализатора в соответствии с традиционными протоколами этой активации, сравнительный пример 1 имел результатом нежелательно более низкую селективность по  $C5_+$ , а также более высокую селективность по  $CH_4$  по сравнению с примерами 1 и 2. Кроме того, более низкая температура активации в примерах 1 и 2 позволяет экономить энергию, что способствует снижению эксплуатационных расходов.

#### Пример 3

10 В реактор Фишера-Тропша загружали катализатор, содержащий, в пересчете на элементы, 10% Co и 1% Mn на  $TiO_2$ . Катализатор высушивали в газообразном  $N_2$  в течение 2 часов при ОСПГ  $2000\text{ ч}^{-1}$  и температуре  $130^\circ\text{C}$ . Затем в реактор вводили газообразный  $N_2$  для достижения начального давления 13 бар (изб.). После этого был введен  $H_2$  для достижения общего давления 26 бар (изб.) и мольного соотношения  $H_2:N_2$ , равного 1:1, при ОСПГ, составлявшей 15  $6700\text{ ч}^{-1}$ . Затем температуру повышали с начального значения  $130^\circ\text{C}$  до значения  $250^\circ\text{C}$  со скоростью линейного изменения  $10^\circ\text{C}/\text{час}$  и выдерживали в течение 24 часов для образования восстановленного катализатора. В течение этого времени контролировали концентрацию воды и поддерживали ее на уровне ниже 5000 20 ppm. Затем катализатор охлаждали до температуры  $130^\circ\text{C}$  и вводили синтез-газ в мольном соотношении  $H_2:CO$ , равном 1,8:1, при 51%  $N_2$  и ОСПГ  $8795\text{ ч}^{-1}$ . Температуру повышали со  $130^\circ\text{C}$  до  $190^\circ\text{C}$  со скоростью линейного изменения  $10^\circ\text{C}/\text{час}$  и далее со  $190^\circ\text{C}$  до  $210^\circ\text{C}$  со скоростью линейного изменения  $1^\circ\text{C}/\text{час}$ , а давление повышали до 30 бар (изб.) для синтеза Фишера-Тропша. По 25 истечении заданного времени рабочего режима температура была дополнительно повышена до второй температуры (см. таблицу 2 ниже).

#### Пример 4

Реактор Фишера-Тропша и катализатор были подготовлены как в примере 3, но со временем выдержки активации, равным 48 часам.

#### Пример 5

30 Реактор Фишера-Тропша и катализатор были подготовлены как в примере 3, но при давлении активации 16 бар (изб.) и ОСПГ  $4300\text{ ч}^{-1}$  во время активации.

Пример 6

Реактор Фишера-Тропша и катализатор были подготовлены как в примере 3, но при давлении активации 16 бар (изб.), ОСПГ 4300 ч<sup>-1</sup> во время активации и со временем выдержки активации, равным 48 часам.

5 Пример 7

Реактор Фишера-Тропша и катализатор были подготовлены как в примере 3, но при начальном давлении активации 16 бар (изб.) и ОСПГ 4300 ч<sup>-1</sup> во время активации в течение 24 часов, с последующим повышением давления до 26 бар (изб.) при ОСПГ 6700 ч<sup>-1</sup>, где катализатор выдерживали еще 24 часа.

10 Пример 8

Реактор Фишера-Тропша и катализатор были подготовлены как в примере 7, но со скоростью линейного изменения температуры после сушки до 250°C, равной 3°C/час.

Результаты примеров 3-8 обобщены в приведенной ниже таблице 2.

15 Следует отметить, что более низкая температура синтеза Фишера-Тропша не позволяет провести прямое сравнение с предыдущими примерами.

Таблица 2

	Активирующая газовая композиция	Первое давление активации, время	Второе давление активации, время	Первая темп-ра ФТ, вторая темп-ра ФТ	Конверсия СО, %	Селективность по C5+	Селективность по CH <sub>4</sub>
Пример 3	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	26 бар (изб.), 24 ч	-	210°C 218°C	21,1 33,9	88,0 89,0	4,2 4,7
Пример 4	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	26 бар (изб.), 48 ч	-	210°C 217°C	22,4 33,4	88,0 88,3	4,4 4,8
Пример 5	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	16 бар (изб.), 24 ч	-	210°C 216°C	24,6 33,9	89,1 89,5	4,2 4,3
Пример 6	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	16 бар (изб.), 48 ч	-	210°C 219°C	19,2 33,4	88,5 88,3	4,1 4,7
Пример 7	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	16 бар (изб.), 24 ч	26 бар (изб.), 24 ч	210°C 218°C	22,9 35,3	88,4 88,5	4,2 5,0
Пример 8	50% H <sub>2</sub> /50% N <sub>2</sub>	16 бар (изб.), 24 ч, низкая скорость линейного изменения	26 бар (изб.), 24 ч	210°C 219°C	19,7 34,3	88,5 88,6	4,1 4,7

20 Различные примеры осуществления изобретения включают перечисленные ниже варианты, но не ограничиваются ими и могут быть объединены в любом

количестве и в любых комбинациях, которые не являются технически или логически несовместимыми.

Вариант осуществления 1. Способ активации катализатора синтеза Фишера-Тропша, включающий:

5 (I) вхождение катализатора в контакт с первой газовой композицией, содержащей по меньшей мере 80% N<sub>2</sub>, при давлении в диапазоне от 2 до 20 бар (изб.) и температуре, не превышающей 250°C,

(II) введение в первую газовую композицию при температуре ниже 175°C второй газовой композиции, содержащей по меньшей мере 80% H<sub>2</sub>, с  
10 образованием газовой композиции H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> с мольным соотношением H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> в диапазоне от 0,2:1 до 2:1, в результате чего достигается давление в диапазоне от 10 до 30 бар (изб.),

(III) повышение температуры в диапазоне от 220°C до 260°C со скоростью линейного изменения не более 20°C/час и ОСПГ в диапазоне от 2000 до 8000 ч<sup>-1</sup>,

15 (IV) выдерживание катализатора в условиях стадии (III) в течение периода выдержки в диапазоне от 2 до 96 часов,

(V) охлаждение катализатора до температуры, не превышающей 150°C.

Вариант осуществления 2. Способ по варианту осуществления 1, в котором первая газовая композиция содержит не более 10% H<sub>2</sub> (например, не более 5%  
20 H<sub>2</sub>, или 3% H<sub>2</sub>, или 1% H<sub>2</sub>, или 0,1 % H<sub>2</sub>, или 0,01 % H<sub>2</sub>).

Вариант осуществления 3. Способ по варианту осуществления 1 или 2, в котором первая газовая композиция по существу не содержит H<sub>2</sub>.

Вариант осуществления 4. Способ по одному из вариантов осуществления 1-3, в котором вторая газовая композиция содержит не более 10% N<sub>2</sub> (например,  
25 не более 5% N<sub>2</sub>, или 3% N<sub>2</sub>, или 1% N<sub>2</sub>, или 0,1 % N<sub>2</sub>, или 0,01 % N<sub>2</sub>).

Вариант осуществления 5. Способ по одному из вариантов осуществления 1-4, в котором вторая газовая композиция по существу не содержит N<sub>2</sub>.

Вариант осуществления 6. Способ по одному из вариантов осуществления 1-5, в котором газовая композиция H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, образовавшаяся на стадии (II), имеет  
30 мольное соотношение H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> в диапазоне от 0,3:1 до 2:1 (например, в диапазоне от 0,4:1 до 2:1, или от 0,5:1 до 2:1, или от 0,6:1 до 2:1, или от 0,7:1 до 2:1, или от 0,8:1 до 2:1, или от 0,2:1 до 1,8:1, или от 0,2:1 до 1,6:1, или от 0,2:1 до 1,4:1, или

от 0,2:1 до 1,2:1, или от 0,4:1 до 1,4:1, или от 0,6:1 до 1,4:1, или от 0,6:1 до 1,2:1, или от 0,8:1 до 1,2:1).

5 Вариант осуществления 7. Способ по одному из вариантов осуществления 1-6, в котором давление, возникающее в результате стадии (II), находится в диапазоне от 12 до 30 бар (изб.), например в диапазоне от 14 до 30 бар (изб.), или от 16 до 30 бар (изб.), или от 16 до 24 бар (изб.), или от 26 до 30 бар (изб.).

10 Вариант осуществления 8. Способ по одному из вариантов осуществления 1-7, в котором температуру на стадии (III) повышают со скоростью линейного изменения в диапазоне от 1°C до 20°C в час, например в диапазоне от 3°C до 20°C в час или в диапазоне от 5°C до 20°C в час.

Вариант осуществления 9. Способ по одному из вариантов осуществления 1-8, в котором температуру на стадии (III) повышают в диапазоне от 230°C до 260°C, например в диапазоне от 240°C до 260°C.

15 Вариант осуществления 10. Способ по одному из вариантов осуществления 1-9, в котором стадия (III) включает повышение давления до значения в диапазоне от 30 до 50 бар (изб.).

Вариант осуществления 11. Способ по одному из вариантов осуществления 1-10, в котором стадия (V) выполняется при поддержании контакта катализатора с газовой композицией H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

20 Вариант осуществления 12. Способ по одному из вариантов осуществления 1-11, в котором катализатор содержит, в пересчете на элемент, кобальт в количестве, находящемся в диапазоне от 5 до 20 мас. %.

25 Вариант осуществления 13. Способ по варианту осуществления 12, в котором перед стадией (I) по меньшей мере часть кобальта представляет собой оксид кобальта и/или гидроксид кобальта.

Вариант осуществления 14. Способ по одному из вариантов осуществления 1-13, в котором катализатор содержит марганец в количестве, находящемся в диапазоне от 0,5 мас. % до 10 мас. %.

30 Вариант осуществления 15. Способ по одному из вариантов осуществления 1-14, в котором катализатором является катализатор на носителе, представляющем собой оксид титана, оксид циркония, оксид церия, оксид алюминия, оксид кремния и оксид цинка.

Вариант осуществления 16. Способ по варианту осуществления 15, в котором носителем является оксид титана.

5 Вариант осуществления 17. Способ по одному из вариантов осуществления 1-16, в котором повышение давления достигается с помощью компрессора, объемная производительность которого составляет по меньшей мере 1000  $\text{Нм}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ .

Вариант осуществления 18. Способ по одному из вариантов осуществления 1-17, включающий, во время стадий (II)-(V), контроль концентрации воды в газовой композиции  $\text{H}_2/\text{N}_2$  на выходе из реактора.

10 Вариант осуществления 19. Способ по варианту осуществления 18, включающий, если концентрация воды превышает 2000 ppm, регулировку скорости линейного изменения температуры для его выдерживания или замедления с целью замедления процесса восстановления.

15 Вариант осуществления 20. Способ по одному из вариантов осуществления 1-19, включающий проведение синтеза Фишера-Тропша путем вхождения катализатора в реакционной зоне в контакт с газовой реакционной смесью, содержащей  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в соотношении, находящемся в диапазоне от 1:1 до 3:1.

20 Вариант осуществления 21. Способ по варианту осуществления 20, в котором  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  присутствуют в газовой реакционной смеси в соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}$ , находящемся в диапазоне от 1:1 до 2,5:1, или от 1:1 до 2:1, или от 1,5:1 до 3:1, или от 1,5:1 до 2,5:1, или от 1,5:1 до 2:1, или от 2:1 до 3:1, или от 2:1 до 3:1.

25 Вариант осуществления 22. Способ по варианту осуществления 20 или 21, в котором  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  присутствуют в газовой реакционной смеси в соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}$ , находящемся в диапазоне от 1,5:1 до 2,5:1.

Вариант осуществления 23. Способ по одному из вариантов осуществления 20-22, в котором реакционная зона находится при температуре по меньшей мере 200°C и давлении в диапазоне от 10 до 45 бар (изб.).

30 Вариант осуществления 24. Способ по варианту осуществления 23, в котором синтез Фишера-Тропша выполняется при температуре в диапазоне 200-250°C, например 200-240°C, или 200-230°C, или 200-220°C, или 210-250°C, или 210-240°C, или 210-230°C, или 220-250°C, или 220-240°C, или 230-250°C.

Вариант осуществления 25. Способ по варианту осуществления 22 или 24, в котором синтез Фишера-Тропша выполняется при давлении в диапазоне 30-45 бар (изб.), например 30-40 бар (изб.), или 30-35 бар (изб.), или 35-45 бар (изб.), или 35-40 бар (изб.), или 40-45 бар (изб.).

5 Вариант осуществления 26. Способ по одному из вариантов осуществления 1-25, в котором активирующие газы рециркулируют из выпускного канала реактора во впускной канал через слой осушителя газа и смешиваются, при необходимости, со свежим газом первой композиции или второй композиции для поддержания требуемого режима.

10        Подробные данные, приведенные в настоящей заявке, указаны только в качестве примера и в целях иллюстративного обсуждения определенных вариантов осуществления изобретения, а также для представления, как предполагается, наиболее полезного и совершенно ясного описания принципов и концептуальных аспектов различных вариантов осуществления изобретения. В  
15 этой связи не предпринимаются попытки показа деталей, связанных со способами, предлагаемыми в изобретении, в бóльших подробностях, чем это необходимо для фундаментального понимания этих способов, представленных в настоящем описании, которое, будучи дополненным примерами, ясно показывает специалистам в данной области различные формы реализации на  
20 практике способов, предлагаемых в изобретении. Поэтому приступая к описанию способов и устройств, предлагаемых в изобретении, следует понимать, что представленные в нем объекты не ограничиваются конкретными вариантами осуществления, устройствами или конфигурациями, и по этой причине в них могут, конечно, вноситься изменения. Кроме того, следует  
25 понимать, что терминология, используемая в настоящей заявке, предназначена только для описания конкретных объектов и в отсутствие специальных указаний, приведенных в настоящем описании, не предполагает никаких ограничений.

      Упоминание объектов в единственном и множественном числе,  
30 используемое в контексте описания способов, предлагаемых в изобретении (особенно в контексте приведенных ниже вариантов осуществления и формулы изобретения), следует понимать как относящееся как к одному объекту, так и к

нескольким объектам, если только в настоящем описании не указано иное или если это явно не противоречит контексту.

5 Все способы, представленные в настоящем описании, могут быть реализованы в любом подходящем порядке выполнения стадий, если только в настоящем описании не указано иное или если это явно не противоречит  
10 контексту. Любые возможные примеры или вводные слова перед примером ("например", "такие как"), используемые в настоящем описании, предназначены лишь для лучшего пояснения способов, предлагаемых в изобретении, и не накладывают ограничений на объем последнего. Ни одна формулировка в описании не должна толковаться как указывающая на какой-либо незаявленный элемент, существенный для практического применения способов, предлагаемых в изобретении.

15 Если контекст явно не требует иного, то во всем описании и формуле изобретения слова "содержать", "содержащий" и аналогичные должны толковаться как носящие инклюзивный, а не эксклюзивный или исчерпывающий характер, то есть в смысле "включая, но не ограничиваясь этим". Выражения, в которых используется единственное или множественное число, также включают соответственно множественное и единственное число. Кроме того, слова "здесь", "выше", "ниже" и слова аналогичного значения, используемые в настоящем  
20 описании, относятся к настоящему описанию в целом, а не к каким-либо его конкретным частям.

25 Как будет понятно специалисту в данной области, каждый вариант осуществления изобретения, представленный в настоящем описании, может содержать, включать в себя по существу или включать в свой состав конкретные заявленные элементы, стадии, ингредиенты или компоненты. Переходный термин "содержать" или "содержит", используемый в настоящем описании, означает, что он включает, но не ограничивается этим, и допускает включение неуказанных элементов, стадий, ингредиентов или компонентов, даже в больших количествах. Переходное выражение "состоящий из" исключает любые  
30 неуказанные элементы, стадии, ингредиенты или компоненты. Переходное выражение "состоящий по существу из" ограничивает объем конкретного варианта осуществления изобретения указанными элементами, стадиями,

ингредиентами или компонентами, а также тем из перечисленного, что не оказывает существенного влияния на этот вариант.

Все процентные величины, соотношения и пропорции в настоящем описании приведены по массе, если не указано иное.

5 Как известно в данной области техники, "бар (изб.)" означает манометрическое/избыточное давление, то есть давление выше или ниже атмосферного, выраженное в барах. В отличие от этого, "бар (абс.)" представляет собой абсолютное давление, выраженное в барах.

10 Несмотря на то, что численные диапазоны и параметры, определяющие широкий объем изобретения, являются приблизительными, численные значения, приведенные в конкретных примерах, указаны с максимально возможной точностью. Однако любому численному значению присуще наличие определенных ошибок, неизбежно возникающих в результате стандартного отклонения, полученного в ходе соответствующих тестовых измерений.

15 Группировки альтернативных элементов или вариантов осуществления изобретения не должны рассматриваться как ограничения. Каждый член группы может упоминаться и заявляться по отдельности или в любой комбинации с другими членами группы или другими элементами, упоминающимися в настоящем описании. Предполагается, что один или более членов группы могут  
20 быть включены в нее или удалены из нее по соображениям удобства и/или патентоспособности. При любом таком включении или удалении подразумевается, что данная заявка содержит группу с подобными изменениями и тем самым соответствует письменному описанию всех групп Маркуша, используемых в прилагаемой формуле изобретения.

25 В настоящем описании представлены разные объекты изобретения в некоторых вариантах его осуществления, включая наилучший порядок действий, известный авторам изобретения и обеспечивающий реализацию способов, представленных в настоящем описании. Конечно, в процессе чтения  
30 приведенного выше описания специалистам среднего уровня квалификации в данной области техники станут очевидны различия в этих представленных вариантах осуществления изобретения. Квалифицированный специалист будет использовать такие варианты в зависимости от их применимости, и будучи таковыми, способы, предлагаемые в изобретении, могут быть применены на

практике иначе, чем конкретно указано в настоящем описании. Соответственно, объем изобретения охватывает – в пределах, определяемых применимым законодательством, – все модификации и эквиваленты объекта изобретения, изложенного в формуле изобретения, приложенной к настоящему описанию.

5 Кроме того, изобретение охватывает – если только в настоящем описании не указано иное или если иное явно не противоречит контексту, – любую комбинацию вышеописанных элементов во всех возможных их вариациях.

10 Выражение "по меньшей мере часть", используемое в настоящем описании, означает потребность по меньшей мере в незначительном количестве вплоть до всего возможного количества.

15 В заключение следует отметить, что различные варианты осуществления изобретения, представленные в настоящем описании, представляют собой иллюстративные примеры способов, предлагаемых в изобретении. Объем изобретения охватывает и другие модификации, которые могут быть использованы. Так, могут быть использованы (в качестве примера, но не ограничения) альтернативные варианты реализации способов в соответствии с принципами, изложенными в настоящем описании. Соответственно, способы, предлагаемые в изобретении, не ограничиваются тем, что конкретно показано и изложено в настоящем описании.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ активации катализатора синтеза Фишера-Тропша, включающий:

(i) введение катализатора в контакт с первой газовой композицией,

5 содержащей по меньшей мере 80%  $N_2$ , при давлении в диапазоне от 2 до 20 бар (изб.) и температуре, не превышающей 250°C,

(ii) введение в первую газовую композицию при температуре ниже 175°C второй газовой композиции, содержащей по меньшей мере 80%  $H_2$ , с образованием газовой композиции  $H_2/N_2$  с мольным соотношением  $H_2:N_2$  в  
10 диапазоне от 0,2:1 до 2:1, в результате чего достигается давление в диапазоне от 10 до 30 бар (изб.),

(iii) повышение температуры в диапазоне от 220°C до 260°C со скоростью линейного изменения не более 20°C/час и объемной скоростью подачи газа (ОСПГ) в диапазоне от 2000 до 8000 ч<sup>-1</sup>,

15 (iv) выдерживание катализатора в условиях стадии (iii) в течение периода выдержки в диапазоне от 2 до 96 часов,

(v) охлаждение катализатора до температуры, не превышающей 150°C.

2. Способ по п. 1, в котором первая газовая композиция содержит не более  
20 10%  $H_2$ , в частности, не более 5%  $H_2$ , или 3%  $H_2$ , или 1%  $H_2$ , или 0,1 %  $H_2$ , или 0,01%  $H_2$ .

3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором вторая газовая композиция содержит  
25 не более 10%  $N_2$ , в частности, не более 5%  $N_2$ , или 3%  $N_2$ , или 1%  $N_2$ , или 0,1%  $N_2$ , или 0,01%  $N_2$ .

4. Способ по любому из п.п. 1-3, в котором газовая композиция  $H_2/N_2$ , образовавшаяся на стадии (ii), имеет мольное соотношение  $H_2:N_2$  в диапазоне от  
30 0,3:1 до 2:1, в частности, в диапазоне от 0,4:1 до 2:1, или от 0,5:1 до 2:1, или от 0,6:1 до 2:1, или от 0,7:1 до 2:1, или от 0,8:1 до 2:1, или от 0,2:1 до 1,8:1, или от 0,2:1 до 1,6:1, или от 0,2:1 до 1,4:1, или от 0,2:1 до 1,2:1, или от 0,4:1 до 1,4:1, или от 0,6:1 до 1,4:1, или от 0,6:1 до 1,2:1, или от 0,8:1 до 1,2:1.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, в котором температуру на стадии (iii) повышают в диапазоне от 230°C до 260°C, в частности, в диапазоне от 240°C до 260°C.

5 6. Способ по любому из п.п. 1-5, в котором стадия (iii) включает повышение давления до значения в диапазоне от 30 до 50 бар (изб.).

7. Способ по любому из п.п. 1-6, в котором стадию (v) выполняют при поддержании контакта катализатора с газовой композицией  $H_2/N_2$ .

10

8. Способ по любому из п.п. 1-7, в котором катализатор содержит, в пересчете на элемент, кобальт в количестве от 5 до 20 мас.%.  
15

9. Способ по п. 8, в котором перед стадией (i) по меньшей мере часть кобальта представляет собой оксид кобальта и/или гидроксид кобальта.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, в котором катализатор содержит марганец в количестве от 0,5 до 10 мас.%.  
20

11. Способ по любому из п.п. 1-10, в котором катализатором является катализатор на носителе, представляющем собой оксид титана, оксид циркония, оксид церия, оксид алюминия, оксид кремния и оксид цинка.

12. Способ по п. 11, в котором носителем является оксид титана.

25

13. Способ по любому из п.п. 1-12, в котором повышение давления достигается с помощью компрессора, объемная производительность которого составляет по меньшей мере  $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{ч}$ .

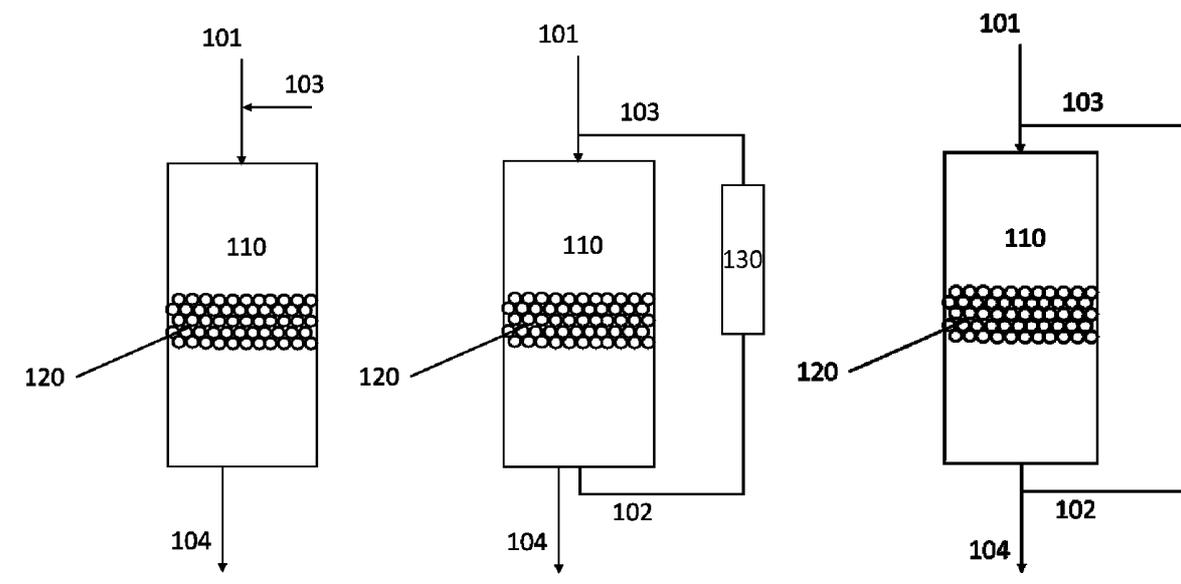
30 14. Способ по любому из п.п. 1-13, включающий, во время стадий (ii)-(v), контроль концентрации воды в газовой композиции  $H_2/N_2$  на выходе из реактора.

15. Способ по п.п. 14, включающий, если концентрация воды превышает 2000 ppm, регулировку скорости линейного изменения температуры для его выдерживания или замедления с целью замедления процесса восстановления.

5 16. Способ по любому из п.п. 1-15, включающий проведение синтеза Фишера-Тропша путем введения катализатора в реакционной зоне в контакт с газовой реакционной смесью, содержащей  $H_2$  и CO в соотношении, находящемся в диапазоне от 1:1 до 3:1.

10 17. Способ по п. 16, в котором реакционная зона находится при температуре по меньшей мере  $200^{\circ}C$  и давлении в диапазоне от 10 до 45 бар (изб.).

15 18. Способ по любому из п.п. 1-17, в котором активирующие газы рециркулируют из выпускного канала реактора во впускной канал через слой осушителя газа и смешиваются, при необходимости, со свежим газом первой композиции или второй композиции для поддержания требуемого режима.



ФИГ. 1