

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491618 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.10.01

(51) Int. Cl. C10G 2/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.12.22

(54) ЗАПУСК СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

(31) 21217615.0

(72) Изобретатель:

(32) 2021.12.23

Патерсон Александер Джеймс,
Кларксон Джей Саймон, Кое Эндрю
Джеймс (GB)

(33) EP

(86) PCT/IB2022/062702

(87) WO 2023/119234 2023.06.29

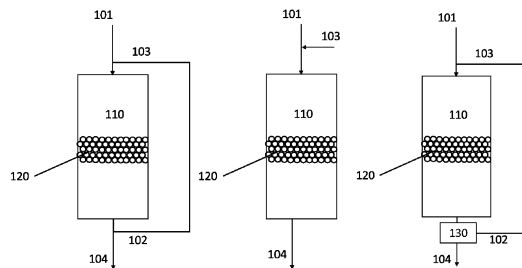
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

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

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 инициирования синтеза Фишера-Тропша. В частности, описан способ инициирования синтеза Фишера-Тропша, включающий: (i) обеспечение в реакционной зоне температуры, не превышающей 140°C, затем (ii) продувку реакционной зоны продувочным газом, содержащим N₂, под давлением в диапазоне от 2 до 10 бар (изб.), затем (iii) вхождение катализатора в реакционной зоне в контакт с газовой реакционной смесью, содержащей H₂ и CO в соотношении от 1:1 до 3:1, при давлении, не превышающем 20 бар (изб.), и температуре, не превышающей 140°C, затем (iv) нагрев реакционной зоны до температуры, составляющей по меньшей мере 200°C, и (v) повышение давления в реакционной зоне до значения, находящегося в диапазоне от 30 до 45 бар (изб.).



202491618
A1

202491618
A1

ЗАПУСК СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

5 Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к процессам Фишера-Тропша, в частности к способам инициирования процессов Фишера-Тропша.

Уровень техники

10 Технология превращения синтез-газа (то есть смеси монооксида углерода и водорода, также известной как синтез-газ) 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 применяться в топливе и служить в качестве ценного химического сырья.
20 Углеводородное топливо, получаемое в результате процессов ФТ, как правило, 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 выбросу в атмосферу
25 активных загрязняющих веществ, таких как SO_2 , NO_x 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.
30 Полученные спирты и другие оксигенаты могут также использоваться в 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 CoO , Co_2O_3 или Co_3O_4 . Однако такие оксиды обычно обладают низкой каталитической активностью ФТ и должны быть восстановлены до образования предпочтительных каталитически активных соединений металлического кобальта.

Во время запуска восстановленный катализатор контактирует в реакторе ФТ с синтез-газом при повышенных температурах и/или давлениях до тех пор, пока не будет достигнут желаемый установившийся (стационарный) режим работы. Во время запуска эффективность реакции может быть нежелательно низкой, а состав смеси продукта может, как правило, отличаться от состава при стационарном режиме работы. После запуска, то есть после достижения желаемого стационарного режима работы, реактор постоянно работает в стационарных условиях в течение длительных периодов времени. Поскольку условия запуска могут значительно отличаться от стационарных, плохое управление реактором может привести к неэффективному использованию энергии, плохому распределению продукта и даже повреждению реактора или катализатора.

Из вышеизложенного следует, что существует необходимость в разработке улучшенных протоколов запуска реакторов синтеза Фишера-Тропша.

Краткое изложение сущности изобретения

Авторы изобретения разработали способы инициирования синтеза Фишера-Тропша, которые обеспечивают превосходный контроль условий в реакторе, таких как давление и температура. Это приводит к повышению эффективности процесса во время запуска и предотвращает возникновение опасного неуправляемого нагревания из-за экзотермического контакта синтез-газа со свежим катализатором.

Таким образом, одним объектом настоящего изобретения является способ инициирования синтеза Фишера-Тропша в реакционной зоне, в которой

расположен катализатор, причем катализатор находится в восстановленном виде, а способ включает:

(I) обеспечение в реакционной зоне температуры, не превышающей 160°C, затем

5 (II) продувку реакционной зоны при температуре, не превышающей 160°C, продувочным газом, содержащим N₂, под давлением в диапазоне от 2 до 15 бар (избыточное – изб.), затем

(III) вхождение катализатора в реакционной зоне в контакт с газовой реакционной смесью, содержащей H₂ и CO в соотношении, находящемся в
10 диапазоне от 1:1 до 3:1, при давлении, не превышающем 45 бар (изб.), и температуре, не превышающей 160°C, затем, в условиях контакта с газовой реакционной смесью,

(IV) нагрев реакционной зоны до температуры, составляющей по меньшей мере 200°C, и

15 (V) повышение давления в реакционной зоне до значения, находящегося в диапазоне от 25 до 45 бар (изб.).

В различных вариантах реализации способов, представленных в настоящем описании, нагрев на стадии (IV) выполняют с несколькими разными скоростями, включающими:

20 (а) нагрев со скоростью от 10 до 60°C/час при температурах ниже 160°C,

(б) нагрев со скоростью от 2 до 30°C/час при температурах в диапазоне от 160°C до 180°C,

(в) нагрев со скоростью от 0,5 до 7°C/час при температурах в диапазоне от 180°C до 220°C.

25 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 процессах, представленных в настоящем описании. В
30 реактор 110 загружен катализатор 120. Газ (например, CO, H₂, инертные газы) подается через впускной канал 101 и проходит, в некоторых вариантах осуществления, по прямоточной схеме, выходя из системы через выпускной канал 104, а углеводородные продукты удаляются через выпускной канал 104

для дальнейшей переработки. Непрореагировавший газ удаляется, в некоторых вариантах осуществления, через сепаратор 130, выходя в выпускной канал 102 и возвращаясь, в некоторых вариантах осуществления, обратно во впускной канал 101 через контур 103 рециркуляции сырья.

5 Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способам инициирования процессов синтеза Фишера-Тропша, в которых смеси водорода и монооксида углерода преобразуются в углеводороды. В типичном процессе Фишера-Тропша предусмотренный на носителе прекурсор катализатора на основе оксида кобальта восстанавливается водородом при повышенной температуре (обычно выше 300°C). Если восстановление происходит за пределами реактора, то катализатор переносится в реактор в инертных условиях. Если восстановление происходит непосредственно в реакторе, то катализатор охлаждается до температуры реакции синтеза Фишера-Тропша, а затем вводится в контакт с синтез-газом. Поток синтез-газа (обычно представляющий собой смесь H_2 и CO , а в некоторых вариантах осуществления содержащий CO_2 и азот в качестве разбавителя) поступает в реактор для запуска реакционного процесса. При запуске температура и давление повышаются для обеспечения в итоге желаемых условий реакции, которые обычно поддерживаются на протяжении всего процесса.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что контакт свежевосстановленного катализатора синтеза Фишера-Тропша с синтез-газом может привести к опасному экзотермическому эффекту, поскольку реакция, в результате которой монооксид углерода и водород превращаются в углеводороды, является экзотермической. Со временем катализатор обычно теряет активность, присущую свежевосстановленному катализатору, и процесс входит в стационарный режим, при котором скорость реакции снижается и выделяется меньше тепла. Если не принять мер по смягчению нежелательных последствий, то экзотермический эффект во время запуска может выразиться в опасном повышении температуры в реакторе Фишера-Тропша, что может привести к потенциальному повреждению реактора и катализатора, а также к нежелательной потере энергии.

Одним из способов ослабления этого экзотермического эффекта является введение синтез-газа, содержащего значительную долю инертного газа, такого как газ N₂. Сначала доля синтез-газа может быть небольшой, а затем постепенно увеличиваться по мере того как катализатор теряет активность и переходит из

5 режима запуска в стационарный режим работы. Такой подход, заключающийся в линейном увеличении концентрации синтез-газа, применим к небольшим экспериментальным реакторам. Однако к полномасштабной промышленной установке Фишера-Тропша это решение применимо в меньшей степени. В такой полномасштабной установке используется компрессор, способный обрабатывать

10 более 5000 Нм³/м³ч при давлении свыше 10 бар (изб.). В абсолютном выражении в типичном реакторе, состоящем из 1000 реакторных труб, используется более 20 м³ катализатора. Критически важным аспектом является то, что компрессоры, работающие в таких экстремальных условиях, имеют узкие проектные диапазоны в отношении рабочего давления, объемного расхода, развиваемого

15 напора (перепада давления) и состава рабочей текучей среды. Объемная скорость подачи газа (ОСПГ) на катализатор будет зависеть от объемного расхода, достигаемого посредством рециркуляционного компрессора. Кроме того, в типичных крупномасштабных реакторах предусмотрен механизм рециркуляции, который позволяет повторно вводить легкие углеводороды и

20 непрореагировавший синтез-газ в сырье для реактора. Использование небольшого количества синтез-газа приводит к очень низкой производительности в режиме рециркуляции и может иметь следствием ухудшение эксплуатационных параметров компрессора. По существу, авторы настоящего изобретения обнаружили, что в целом предпочтительно

25 поддерживать постоянную пропорцию синтез-газа на всем протяжении пускового и стационарного режимов с фиксированным составом, долей инертной составляющей и расходом подаваемого в реактор газа с целью обеспечения стабильной работы и отвода тепла при запуске, чтобы избежать выхода в неуправляемый режим.

30 В соответствии с вышесказанным, авторы настоящего изобретения искали альтернативную процедуру запуска для инициирования синтеза Фишера-Тропша, которая позволяет избежать существенного изменения подачи синтез-газа, а также избежать возникновения опасного экзотермического эффекта.

Таким образом, одним объектом настоящего изобретения является способ инициирования синтеза Фишера-Тропша в реакционной зоне, в которой расположен восстановленный катализатор, причем способ включает:

5 (I) обеспечение в реакционной зоне температуры, не превышающей 160°C , затем

(II) продувку реакционной зоны при температуре, не превышающей 160°C , продувочным газом, содержащим N_2 , под давлением в диапазоне от 2 до 15 бар (изб.), затем

10 (III) вхождение 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, при давлении, не превышающем 45 бар (изб.), и температуре, не превышающей 160°C , затем, в условиях контакта с газовой реакционной смесью,

15 (IV) нагрев реакционной зоны до температуры, составляющей по меньшей мере 200°C , и

(V) повышение давления в реакционной зоне до значения в диапазоне от 25 до 45 бар (изб.).

Как более подробно изложено ниже, для реализации процессов, представленных в настоящем описании, могут быть использованы различные
20 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
25 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 восстановленным катализатором 120. Синтез-газ
30 подается через впускной канал 101, а углеводородные продукты удаляются через выпускной канал 104 для дальнейшей переработки. Непрореагировавший синтез-газ и, в некоторых вариантах осуществления, легкие углеводороды удаляются

через рециркуляционный выпуск 102 и возвращаются обратно во впускной канал 101 через контур 103 рециркуляции сырья.

Таким образом, в реакционной зоне (например, включающей реактор 110 как описано выше) расположен восстановленный катализатор (например, 5 восстановленный катализатор 120 как описано выше). Специалист среднего уровня квалификации в данной области техники может получить восстановленный катализатор, используя обычные методы в данной области, например путем восстановления прекурсора оксидного катализатора водородом. Такое восстановление может быть выполнено непосредственно в реакторе (*in* 10 *situ*), в котором затем должен протекать синтез Фишера-Тропша, или может быть выполнено в отдельном реакторе (*ex situ*) с последующей загрузкой катализатора, желательно в инертных условиях, в реактор ФТ.

Как упоминалось выше, температура реакционной зоны, в которой находится восстановленный катализатор, не превышает 140°C. В тех случаях, 15 когда катализатор восстанавливается *ex situ*, температура катализатора при его введении в реакционную зону часто не превышает 140°C. Однако в случаях, когда температура реакционной зоны, содержащей восстановленный катализатор, превышает 140°C, например, когда катализатор восстанавливается *in situ*, реакционная зона может быть охлаждена до температуры, не 20 превышающей 140°C. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, подготовка реакционной зоны включает охлаждение этой зоны с температуры, составляющей по меньшей мере 150°C, до температуры, не превышающей 140°C. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, 25 реакционную зону на стадии (I) охлаждают с температуры, составляющей по меньшей мере 160°C (например, по меньшей мере 170°C, или по меньшей мере 180°C, или по меньшей мере 190°C, или по меньшей мере 200°C).

Охлаждение на стадии (I) может быть выполнено любым желаемым способом, например с использованием различных газов. В различных вариантах 30 осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, охлаждение происходит в присутствии газовой смеси, содержащей H₂ и N₂. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая смесь содержит по меньшей мере 5% H₂. Например, газовая

смесь может содержать по меньшей мере 10% H_2 , или по меньшей мере 15% H_2 , или по меньшей мере 25% H_2 . В некоторых вариантах осуществления изобретения газовая смесь на стадии охлаждения содержит менее 5% CO , например менее 1% CO или менее 0,1% CO , либо по существу не содержит CO .

5 В реакционной зоне на стадии (I) может быть обеспечено получение разных температур, не превышающих $140^\circ C$. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, температура реакционной зоны на стадии (I) составляет не более $130^\circ C$, например не более $120^\circ C$. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, реакционная зона на стадии (I)
10 находится при температуре в диапазоне от $80^\circ C$ до $140^\circ C$. Например, в различных частных случаях таких вариантов осуществления реакционная зона на стадии (I) находится при температуре в диапазоне от $80^\circ C$ до $130^\circ C$ или от $80^\circ C$ до $120^\circ C$. В различных частных случаях таких вариантов осуществления реакционная зона на стадии (I) находится при температуре в диапазоне от $100^\circ C$
15 до $140^\circ C$, например от $100^\circ C$ до $130^\circ C$ или от $100^\circ C$ до $120^\circ C$. В различных частных случаях таких вариантов осуществления реакционная зона на стадии (I) находится при температуре в диапазоне от $80^\circ C$ до $160^\circ C$, например от $110^\circ C$ до $130^\circ C$.

20 Затем реакционная зона продувается продувочным газом, содержащим N_2 , под давлением в диапазоне от 2 до 15 бар (изб.). Продувочный газ обеспечивает удаление водорода и любых летучих продуктов восстановления или воды из восстановленного катализатора перед его вхождением в контакт с синтез-газом. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в
25 настоящем описании, продувочный газ содержит по меньшей мере 90% N_2 , например по меньшей мере 95% N_2 или по меньшей мере 99% N_2 , либо представляет собой по существу чистый N_2 . В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, продувочный газ содержит не более 5 процентов по объему (об.%) H_2 (например,
30 не более 1 об.% H_2 , или 0,1 об.% H_2 , или 0,01 об.% H_2 , либо по существу не содержит H_2). Продувку выполняют в течение времени, достаточного для существенного удаления любых нежелательных реагентов. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем

описании, продувка может выполняться в течение времени, находящегося в диапазоне от 0,1 до 24 ч, например в диапазоне от 0,5 до 24 ч, или от 1 до 24 ч, или от 1 до 12 ч, или от 1 до 6 ч.

5 Стадия продувки протекает при давлении, превышающем атмосферное, чем обеспечивается эффективное удаление нежелательных химических соединений.

Стадия продувки также служит в качестве начальной стадии повышения давления при подготовке вхождения катализатора в контакт с синтез-газом.

10 Соответственно, стадия продувки (II) протекает при давлении в диапазоне от 2 до 15 бар (изб.), например в диапазоне от 2 до 12 бар (изб.), или от 2 до 10 бар (изб.), или от 3 до 12 бар (изб.), или от 3 до 10 бар (изб.), или от 4 до 12 бар (изб.), или от 4 до 10 бар (изб.).

15 После стадии продувки (II) катализатор входит в реакционной зоне в контакт 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 необходимый источник газовой реакционной смеси, основываясь, в частности, на объемном соотношении $H_2:CO$, требуемом для использования в завершающем процессе синтеза ФТ в стационарном режиме. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, газовая
20 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 изобретения, представленных в настоящем описании, газовая реакционная смесь содержит H_2 и CO в объемном соотношении $H_2:CO$ в
25 диапазоне от 1,5:1 до 2,5:1.

Газовая реакционная смесь может также содержать другие газы. Например, газовая реакционная смесь может включать в себя диоксид углерода в количестве не более 20%, например не более 10% или не более 5%.

30 Преимущество способа, представленного в настоящем описании, заключается в том, что он позволяет использовать относительно высокие доли H_2 и CO в газовом сырье для реакции при запуске. 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, 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.%.
10
15

Желательно, чтобы общее количество H_2 , CO и N_2 в газовой реакционной смеси в способах, представленных в настоящем описании, было высоким, например составляло по меньшей мере 80 об.%, или по меньшей мере 90 об.%, или по меньшей мере 95 об.%, или по меньшей мере 99 об.%.
20

Преимущество способов, представленных в настоящем описании, заключается в том, что они позволяют избежать необходимости медленного линейного изменения концентрации CO и H_2 в газовой реакционной смеси. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, общее содержание H_2 и CO в газовой реакционной смеси не сильно изменяется на протяжении всего процесса. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, суммарное содержание H_2 и CO не изменяется более чем на 30% на стадиях (III)-(V), например более чем на 20% или более чем на 10%.
25
30

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.

Часто бывает полезно повысить эффективность работы реактора посредством рециркуляции в последний непрореагировавшего синтез-газа и/или не полностью прореагировавших продуктов, таких как легкие углеводороды. Этот способ особенно полезен для процессов, которые представлены в настоящем описании и которые в некоторых вариантах осуществления изобретения включают в себя вхождение катализатора в контакт с H_2 и CO при температурах ниже тех значений, при которых в основном протекает реакция Фишера-Тропша. Соответственно, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, стадия (III) дополнительно включает в себя отвод рециркулируемого потока из реакционной зоны и возврат по меньшей мере части этого рециркулируемого потока в реакционную зону.

Вхождение в контакт на стадии (III), описанное в настоящей заявке, осуществляется при относительно низком давлении по сравнению со стационарным режимом работы реактора Фишера-Тропша. Соответственно, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, вхождение в контакт на стадии (III) происходит при давлении в диапазоне от 5 до 20 бар (изб.). Например, в различных таких вариантах осуществления изобретения вхождение в контакт происходит при давлении в диапазоне от 5 до 15 бар (изб.), или от 5 до 12 бар (изб.), или от 5 до 10 бар (изб.), или от 10 до 20 бар (изб.), или от 10 до 15 бар (изб.), или от 12 до 20 бар (изб.), или от 15 до 20 бар (изб.).

Процессы, представленные в настоящем описании, могут быть выполнены с высокой производительностью. Например, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, вхождение в контакт на стадии (III) происходит при ОСПГ в диапазоне от 2000 до 12000 $ч^{-1}$. Например, в различных таких вариантах осуществления изобретения вхождение в контакт происходит при ОСПГ в диапазоне от 4000 до 12000 $ч^{-1}$, или от 6000 до 12000 $ч^{-1}$, или от 8000 до 12000 $ч^{-1}$, или от 2000 до 10000 $ч^{-1}$, или от 4000 до 10000 $ч^{-1}$, или от 6000 до 10000 $ч^{-1}$, или от 2000 до 8000 $ч^{-1}$, или от 4000 до 8000 $ч^{-1}$, или от 2000 до 6000 $ч^{-1}$.

Вхождение в контакт на стадии (III), описанное в настоящей заявке, происходит при относительно низкой температуре, не превышающей $140^{\circ}C$, например не более $130^{\circ}C$ или не более $120^{\circ}C$. В различных вариантах

осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, вхождение в контакт на стадии (III) происходит при температуре в диапазоне от 80°C до 140°C. Например, в различных частных случаях таких вариантов осуществления вхождение в контакт на стадии (III) происходит при температуре в диапазоне от 80°C до 130°C или от 80°C до 120°C. В различных частных случаях таких вариантов осуществления вхождение в контакт на стадии (III) происходит при температуре в диапазоне от 100°C до 140°C, например от 100°C до 130°C или от 100°C до 120°C. В различных частных случаях таких вариантов осуществления вхождение в контакт на стадии (III) происходит при температуре в диапазоне от 80°C до 160°C, например от 110°C до 130°C. Вхождение в контакт на стадии (III) обычно происходит при температуре, близкой к температуре на стадии (I) и находящейся, например, в пределах 10°C от такой температуры.

В условиях контакта с газовой реакционной смесью выполняется нагрев реакционной зоны до температуры, составляющей по меньшей мере 200°C, и повышение давления до значения, находящегося в диапазоне от 25 до 45 бар (изб.). В этих условиях может быть достигнут стационарный режим синтеза Фишера-Тропша. Нагрев на стадии (IV) и повышение давления на стадии (V) могут выполняться в любой временной последовательности, в том числе одновременно. Температура и давление могут быть выбраны в соответствии с их значениями, требуемыми для реализации стационарного режима процесса ФТ.

Без привлечения какой-либо теории авторы настоящего изобретения установили, что нагрев реакционной зоны в присутствии синтез-газа, содержащего H_2 и CO , и свежевосстановленного катализатора может привести к увеличению активности синтеза Фишера-Тропша по мере повышения температуры. В свою очередь, увеличение скорости синтеза приводит к увеличению количества тепла, выделяемого в результате экзотермической реакции синтеза Фишера-Тропша, в связи с чем необходимо осторожно повышать температуру, чтобы предотвратить опасное неуправляемое нагревание. Соответственно, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, нагрев на стадии (IV) проводят с несколькими разными скоростями, включающими:

(а) нагрев со скоростью в диапазоне от 10 до 60°C/час при температурах ниже 160°C,

(б) нагрев со скоростью в диапазоне от 2 до 30°C/час при температурах в диапазоне от 160°C до 180°C,

(в) нагрев со скоростью в диапазоне от 0,5 до 7°C/час при температурах в диапазоне от 180°C до 220°C.

5 В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, скоростной режим нагрева (а) включает нагрев со скоростью в диапазоне от 10 до 45°C/час, или от 10 до 30°C/час, или от 20 до 60°C/час, или от 20 до 45°C/час. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, скоростной режим нагрева

10 (б) включает нагрев со скоростью в диапазоне от 2 до 20°C/час, или от 2 до 15°C/час, или от 4 до 30°C/час, или от 4 до 20°C/час, или от 4 до 15°C/час. В различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, скоростной режим нагрева (в) включает нагрев со скоростью в диапазоне от 0,5 до 5°C/час, или от 0,5 до 4°C/час, или от 1 до 7°C/час, или от 1

15 до 5°C/час, или от 1 до 4°C/час, или от 2 до 7°C/час, или от 2 до 5°C/час, или от 2 до 4°C/час.

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

20 установки Фишера-Ропша на стационарный режим работы (например, в условиях стадий (IV) и (V)) формирование углеводородной композиции продолжается, чем обеспечивается получение требуемого продукта. Соответственно, в различных вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, способ также включает, после стадий

25 (IV) и (V):

(VI) проведение синтеза Фишера-Тропша и извлечение из реакционной зоны продукта, представляющего собой углеводородную композицию, содержащую одно или более из следующего: метан, углеводороды C₅₊ и оксигенаты.

30 В различных вариантах осуществления изобретения повышение температуры на стадии (III) или стадии (IV) может включать в себя выдержку при линейно изменяющейся температуре с целью обеспечения стабилизации

катализатора, кондиционирование катализатора или накопление парафинов/углеводородов в порах катализатора.

Соблюдая ограничения, приведенные в настоящем описании, специалист среднего уровня квалификации в данной области техники может адаптировать
5 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,
10 температура синтеза Фишера-Тропша находится 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. Давление реакции может соответственно находиться в диапазоне от 25 до 45 бар (изб.), например 30-40 бар (изб.), или 30-35 бар (изб.), или 35-45 бар (изб.), или 35-40
15 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™. В частности, применительно к реакторам CANS пассивированный каталитический материал,
20 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
25 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
30 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.

5 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
10 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
20 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
25 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).

30 В данной области техники известны различные материалы-носители, 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 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.

Катализатор может быть приготовлен с использованием методов, общепринятых в данной области техники. В некоторых вариантах осуществления изобретения кобальт оказывается на носителе в результате 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). В некоторых вариантах осуществления изобретения первый каталитический материал содержит комбинацию подвергнутого прокаливанию металла (например, включая подвергнутый прокаливанию кобальт), налипшего на носитель. В частных вариантах осуществления изобретения кобальт из первого каталитического материала (то есть по меньшей мере часть кобальта вплоть до всей его совокупности, например по меньшей мере 50%, по меньшей мере 75% или по меньшей мере 90%) находится в форме по меньшей мере одного из следующего: оксид кобальта и гидроксид кобальта. Например, кобальт может представлять собой оксид кобальта (например, CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 либо их комбинацию), гидроксид кобальта (например, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ либо их комбинацию) либо комбинацию оксида кобальта и гидроксида кобальта.

В некоторых вариантах осуществления изобретения катализатор должен быть восстановлен в существенной степени для получения восстановленного каталитического материала. В результате этого процесса по меньшей мере часть кобальта превращается в металлический кобальт. Желательно, чтобы в результате восстановления по меньшей мере 50% (например, по меньшей мере 75% или по меньшей мере 90%) кобальта было получено в виде кобальта (0). Специалист среднего уровня квалификации в данной области техники может использовать обычные методы для восстановления кобальтовых каталитических материалов (например, материалов на основе оксида или гидроксида кобальта) до металлической формы. В некоторых вариантах осуществления изобретения,

представленных в настоящем описании, первым восстановительным агентом является газообразный водород H_2 . Газообразный водород может быть смешан с другими газами, такими как инертный газ-носитель. Примерами таких инертных газов-носителей являются азот, диоксид углерода, аргон или гелий.

5 Газообразный водород может быть также смешан с монооксидом углерода, с одним или более дополнительными газами-носителями или без них. В некоторых вариантах осуществления изобретения восстановление происходит в результате вхождения первого каталитического материала в контакт с первым восстановительным газом, причем первый восстановительный газ содержит

10 первый восстановительный агент, причем первый восстановительный газ содержит по меньшей мере 50 об.% H_2 (например, по меньшей мере 60 об.%, или по меньшей мере 70 об.%, или по меньшей мере 80 об.%, или по меньшей мере 90 об.%, или по меньшей мере 95 об.%, или по существу 100 об.% H_2).

Восстановление каталитического материала для получения

15 восстановленного каталитического материала выполняется при первой температуре. В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, первая температура находится в диапазоне от $200^{\circ}C$ до $400^{\circ}C$. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения первая температура находится в диапазоне от $250^{\circ}C$ до $350^{\circ}C$, или в

20 диапазоне от $260^{\circ}C$ до $340^{\circ}C$, или в диапазоне от $270^{\circ}C$ до $330^{\circ}C$, или в диапазоне от $280^{\circ}C$ до $320^{\circ}C$, или в диапазоне от $290^{\circ}C$ до $310^{\circ}C$. В некоторых вариантах осуществления изобретения первая температура составляет приблизительно $300^{\circ}C$. Восстановление первого каталитического материала до восстановленного каталитического материала происходит при первом давлении.

25 В некоторых вариантах осуществления изобретения, представленных в настоящем описании, первое давление находится в диапазоне от 0,5 до 5 бар (абсолютное – абс.), например от 0,7 до 3 бар (абс.). Восстановление может протекать в течение некоторого времени (например, до 48 часов, например от 2 до 48 часов или от 8 до 30 часов) и при условиях, достаточных для обеспечения

30 требуемой степени восстановления как описано выше.

Как указано в настоящем описании, обработка первого каталитического материала первым восстановительным агентом обеспечивает получение восстановленного каталитического материала, который включает кобальт в виде

металлического кобальта (например, в количестве, составляющем, как описано выше, по меньшей мере 50%, например по меньшей мере 75% или по меньшей мере 90% кобальта).

5 Как указано в настоящем описании, рабочие характеристики катализатора контролируются с помощью таких эксплуатационных параметров, как конверсия СОх, селективность по С5+, селективность по СН4 и производительность по С5+. Они рассчитываются на основе конверсии за один проход, а также общей конверсии углерода.

10 Конверсию поддерживают путем регулирования создаваемой температуры (в зависимости от уровня давления в паровом барабане) и постепенного ее повышения для поддержания конверсии в течение срока службы катализатора.

Примеры

15 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

20 Реактор Фишера-Тропша загружали катализатором, содержащим 10% Со и 1% Мп на TiO₂. Катализатор высушивали при 7 бар (изб.) и 165°C в среде N₂ с ОСПГ, равной 2000 ч⁻¹. Затем катализатор нагревали до 250°C со скоростью 10°C/час и активировали при 26 бар (изб.) с 50% H₂ в N₂ и ОСПГ, составлявшей 6700 ч⁻¹, в течение 24 часов для получения восстановленного катализатора.

25 После этого восстановленный катализатор охлаждали в смеси H₂ и N₂ до температуры 130°C в ходе подготовки к процедуре запуска. Затем вводили газовую реакционную смесь, содержащую H₂ и СО в соотношении 1,8:1 с примесью 51% N₂, при ОСПГ, равной 8795 ч⁻¹. Реактор нагревали до 150 °С при 50°C/час, затем от 150°C до 160°C при 25°C/час, затем от 160°C до 180°C при 5°C/час и в завершение от 180°C до 205°C при 2°C/час. Затем давление увеличили до 30 бар (изб.).

30 После этого температуру поддерживали на уровне 205°C в течение 200 ч:

Температура	205°C
Конверсия СО	22,2%
Селективность по СН4	4,4%
Селективность по С5+	89,7%

Затем температуру повысили до 212°C и синтез Фишера-Тропша продолжали в течение 280 часов, чтобы увеличить конверсию для достижения целевых параметров эксперимента:

Температура	212°C
Конверсия CO	35,0%
Селективность по CH ₄	5,7%
Селективность по C ₅₊	88,2%

5 Сравнительный пример 1

В данном сравнительном примере катализатор был восстановлен как в примере 1, но впоследствии охлажден только до 180°C. Затем была введена газовая реакционная смесь, содержащая H₂ и CO в соотношении 1,8:1 с примесью 95% N₂, поскольку при такой температуре включение меньшего количества N₂ приводит к опасной экзотермической реакции.

Различные примерные варианты осуществления изобретения включают перечисленные ниже пункты формулы изобретения, но не ограничиваются ими и могут быть объединены в любом количестве и в любых комбинациях, которые не являются технически или логически несовместимыми.

15 Вариант осуществления 1. Способ инициирования синтеза Фишера-Тропша в реакционной зоне, в которой расположен катализатор, причем катализатор находится в восстановленном виде, а способ включает:

(I) обеспечение в реакционной зоне температуры, не превышающей 160°C, затем

20 (II) продувку реакционной зоны при температуре, не превышающей 160°C, продувочным газом, содержащим N₂, под давлением в диапазоне от 2 до 15 бар (изб.), затем

25 (III) вхождение катализатора в реакционной зоне в контакт с газовой реакционной смесью, содержащей H₂ и CO в соотношении, находящемся в диапазоне от 1:1 до 3:1, при давлении, не превышающем 45 бар (изб.), и температуре, не превышающей 160°C, затем, в условиях контакта с газовой реакционной смесью,

(IV) нагрев реакционной зоны до температуры, составляющей по меньшей мере 200°C, и

30 (V) повышение давления в реакционной зоне до значения, находящегося в диапазоне от 25 до 45 бар (изб.).

Вариант осуществления 2. Способ по варианту осуществления 1, в котором реакционная зона на стадии (I) находится при температуре в диапазоне от 100°C до 140°C.

5 Вариант осуществления 3. Способ по одному из вариантов осуществления 1-2, в котором продувочный газ содержит по меньшей мере 80 об.% N₂, например по меньшей мере 90 об.% N₂ или по меньшей мере 95 об.% N₂.

Вариант осуществления 4. Способ по одному из вариантов осуществления 1-3, в котором продувочный газ содержит не более 5% H₂.

10 Вариант осуществления 5. Способ по одному из вариантов осуществления 1-4, в котором продувочный газ содержит не более 1% H₂, например не более 0,1% H₂, или не более 0,01% H₂, или по существу не содержит H₂.

Вариант осуществления 6. Способ по одному из вариантов осуществления 1-5, в котором стадию (II) продувки проводят в течение времени в диапазоне от 0,1 до 24 ч.

15 Вариант осуществления 7. Способ по одному из вариантов осуществления 1-6, в котором H₂ и CO совместно присутствуют в газовой реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от 10 до 80 об.% (например, в диапазоне от 20 до 70 об.% или в диапазоне от 30 до 70 об.%).

20 Вариант осуществления 8. Способ по одному из вариантов осуществления 1-7, в котором H₂ и CO присутствуют в газовой реакционной смеси в соотношении H₂: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 9. Способ по одному из вариантов осуществления 1-8, в котором H₂ и CO присутствуют в газовой реакционной смеси в соотношении H₂:CO, находящемся в диапазоне от 1,5:1 до 2,5:1.

Вариант осуществления 10. Способ по одному из вариантов осуществления 1-9, в котором газовая реакционная смесь содержит по меньшей мере 20 об.% H₂ и CO.

30 Вариант осуществления 11. Способ по одному из вариантов осуществления 1-10, в котором газовая реакционная смесь содержит по меньшей мере 30 об.% H₂ и CO (например, по меньшей мере 35 об.%, или по меньшей мере 40 об.%, или по меньшей мере 45 об.%).

Вариант осуществления 12. Способ по одному из вариантов осуществления 1-11, в котором газовая реакционная смесь содержит инертные вещества в количестве до 80 об.%, например до 70 об.%, или до 60 об.%, или до 50 об.%.

5 Вариант осуществления 13. Способ по одному из вариантов осуществления 1-12, в котором 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 75 об.%, или от 40 до 70 об.%.

10 Вариант осуществления 14. Способ по одному из вариантов осуществления 1-13, в котором общее количество реакционноспособных частиц (H_2 , CO, олефинов) в газовой реакционной смеси составляет по меньшей мере 20 об.%, например по меньшей мере 30 об.%, или по меньшей мере 35 об.%, или по меньшей мере 40 об.%.

15 Вариант осуществления 15. Способ по одному из вариантов осуществления 1-14, в котором совокупная доля H_2 и CO не изменяется на стадиях (III)-(V) более чем на 30%, например более чем на 20% или более чем на 10%.

20 Вариант осуществления 16. Способ по одному из вариантов осуществления 1-15, в котором стадия (III) включает отвод рециркулируемого потока, содержащего синтез-газ, из реакционной зоны и возврат по меньшей мере части рециркулируемого потока в реакционную зону.

25 Вариант осуществления 17. Способ по одному из вариантов осуществления 1-16, в котором стадию (III) проводят при давлении в диапазоне от 5 бар (изб.) до 20 бар (изб.), например, от 5 бар (изб.) до 15 бар (изб.), или от 5 бар (изб.) до 12 бар (изб.), или от 5 бар (изб.) до 10 бар (изб.), или от 10 бар (изб.) до 20 бар (изб.), или от 10 бар (изб.) до 15 бар (изб.), или от 10 бар (изб.) до 20 бар (изб.), или от 12 бар (изб.) до 20 бар (изб.), или от 15 бар (изб.) до 20 бар (изб.).

30 Вариант осуществления 18. Способ по одному из вариантов осуществления 1-17, в котором газовая реакционная смесь входит в контакт при ОСПГ в диапазоне от 2000 до 12000 $ч^{-1}$, например в диапазоне от 4000 до 12000 $ч^{-1}$, или от 6000 до 12000 $ч^{-1}$, или от 8000 до 12000 $ч^{-1}$, или от 2000 до 10000 $ч^{-1}$, или от 4000 до 10000 $ч^{-1}$, или от 6000 до 10000 $ч^{-1}$, или от 2000 до 8000 $ч^{-1}$, или от 4000 до 8000 $ч^{-1}$, или от 2000 до 6000 $ч^{-1}$.

Вариант осуществления 19. Способ по одному из вариантов осуществления 1-18, в котором нагрев на стадии (IV) проводят в нескольких скоростных режимах, включающих:

5 (а) нагрев со скоростью в диапазоне от 10 до 60°C/час при температурах ниже 160°C,

(б) нагрев со скоростью в диапазоне от 2 до 30°C/час при температурах в диапазоне от 160°C до 180°C,

(в) нагрев со скоростью в диапазоне от 0,5 до 7°C/час при температурах в диапазоне от 180°C до 220°C.

10 Вариант осуществления 20. Способ по одному из вариантов осуществления 1-19, в котором скоростной режим нагрева (а) включает нагрев со скоростью в диапазоне от 10 до 45°C/час, или от 10 до 30°C/час, или от 20 до 60°C/час, или от 20 до 45°C/час.

15 Вариант осуществления 21. Способ по одному из вариантов осуществления 1-20, в котором скоростной режим нагрева (б) включает нагрев со скоростью в диапазоне от 2 до 20°C/час, или от 2 до 15°C/час, или от 4 до 30°C/час, или от 4 до 20°C/час, или от 4 до 15°C/час.

20 Вариант осуществления 22. Способ по одному из вариантов осуществления 1-21, в котором скоростной режим нагрева (в) включает нагрев со скоростью в диапазоне от 0,5 до 5°C/час, или от 0,5 до 4°C/час, или от 1 до 7°C/час, или от 1 до 5°C/час, или от 1 до 4°C/час, или от 2 до 7°C/час, или от 2 до 5°C/час, или от 2 до 4°C/час.

Вариант осуществления 23. Способ по одному из вариантов осуществления 1-22, включающий, после стадий (IV) и (V):

25 (VI) проведение синтеза Фишера-Тропша при температуре по меньшей мере 200°C и давлении в диапазоне 30-45 бар (изб.) и извлечение из реакционной зоны продукта, представляющего собой углеводородную композицию, содержащую одно или более из следующего: метан, углеводороды C₅₊ и оксигенаты.

30 Вариант осуществления 24. Способ по варианту осуществления 23, в котором синтез Фишера-Тропша проводят 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 23 или 24, в котором синтез Фишера-Тропша проводят 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 катализатор содержит кобальт, размещенный на носителе.

Вариант осуществления 27. Способ по варианту осуществления 26, в котором носитель содержит по меньшей мере одно из следующего: оксид титана, оксид циркония, оксид церия, оксид алюминия, оксид кремния и оксид цинка.

10 Вариант осуществления 28. Способ по варианту осуществления 27, в котором носитель представляет собой подложку из оксида титана.

Вариант осуществления 29. Способ по одному из вариантов осуществления 26-28, в котором катализатор содержит от 5 до 35 мас.% кобальта в пересчете на кобальт (0).

15 Вариант осуществления 30. Способ по одному из вариантов осуществления 26-29, в котором катализатор содержит кобальт в количестве, находящемся 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.%, в пересчете на кобальт (0).

20 Вариант осуществления 31. Способ по одному из вариантов осуществления 26-30, в котором катализатор содержит 0,1-15 мас.% марганца, например 0,1-15 мас.%, например 0,5-12 мас.%, или 0,5-10 мас.%, в пересчете на марганец (0).

Вариант осуществления 32. Способ по любому из предыдущих вариантов осуществления, в котором по меньшей мере некоторое количество углеводородного продукта удаляется из выходящего потока реактора, а часть газофазного продукта и непрореагировавшего синтез-газа рециркулирует обратно во впускной канал реактора.

25

30 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 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 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 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, 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.

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 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.

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 описании, относятся к настоящему описанию в целом, а не к каким-либо его конкретным частям.

5 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, 10 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 неуказанные элементы, стадии, ингредиенты или компоненты. Переходное 15 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.

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

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.

25 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. 30

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 быть включены в нее или удалены из нее по соображениям удобства и/или патентоспособности. При любом таком включении или удалении
5 подразумевается, что данная заявка содержит группу с подобными изменениями и тем самым соответствует письменному описанию всех групп Маркуша, используемых в прилагаемой формуле изобретения.

В настоящем описании представлены разные объекты изобретения в некоторых вариантах его осуществления, включая наилучший порядок действий,
10 известный авторам изобретения и обеспечивающий реализацию способов, представленных в настоящем описании. Конечно, в процессе чтения приведенного выше описания специалистам среднего уровня квалификации в данной области техники станут очевидны различия в этих представленных вариантах осуществления изобретения. Квалифицированный специалист будет
15 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,
20 изложенного в формуле изобретения, приложенной к настоящему описанию. 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.

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

В заключение следует отметить, что различные варианты осуществления изобретения, представленные в настоящем описании, представляют собой иллюстративные примеры способов, предлагаемых в изобретении. Объем
30 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 инициирования синтеза Фишера-Тропша в реакционной зоне, в которой расположен катализатор, причем катализатор находится в
5 восстановленном виде, а способ включает:

(i) обеспечение в реакционной зоне температуры, не превышающей 160°C ; затем

(ii) продувку реакционной зоны при температуре, не превышающей 160°C , продувочным газом, содержащим N_2 , под давлением в диапазоне от 2 до 15 бар
10 (изб.); затем

(iii) введение 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, при давлении, не превышающем 45 бар (изб.), и температуре, не превышающей 160°C ; затем, в условиях контакта с газовой
15 реакционной смесью

(iv) нагрев реакционной зоны до температуры по меньшей мере 200°C ; и

(v) повышение давления в реакционной зоне до значения в диапазоне от 25 до 45 бар (изб.).

20 2. Способ по п. 1, в котором реакционная зона на стадии (i) находится при температуре в диапазоне от 100°C до 140°C .

3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором продувочный газ содержит не более 5% H_2 .

25 4. Способ по любому из п.п. 1-3, в котором H_2 и CO совместно присутствуют в газовой реакционной смеси в количестве от 10 до 80 об.%, в частности, от 20 до 70 об.% или от 30 до 70 об.%.

30 5. Способ по любому из п.п. 1-4, в котором H_2 и CO присутствуют в газовой реакционной смеси в соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$ 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.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, в котором общее количество реакционноспособных частиц, таких как H_2 , CO , олефины, в газовой реакционной смеси составляет по меньшей мере 20 об.%, в частности, по 5 меньшей мере 30 об.%, или по меньшей мере 35 об.%, или по меньшей мере 40 об.%.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, в котором стадия (iii) включает отвод рециркулируемого потока, содержащего синтез-газ, из реакционной зоны и 10 возврат по меньшей мере части рециркулируемого потока в реакционную зону.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, в котором нагрев на стадии (iv) проводят в нескольких скоростных режимах, включающих:

(а) нагрев со скоростью в диапазоне от 10 до 60°C/час при температурах 15 ниже 160°C,

(б) нагрев со скоростью в диапазоне от 2 до 30°C/час при температурах в диапазоне от 160°C до 180°C,

(в) нагрев со скоростью в диапазоне от 0,5 до 7°C/час при температурах в диапазоне от 180°C до 220°C.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, включающий, после стадий (iv) и (v): 20

(vi) проведение синтеза Фишера-Тропша при температуре по меньшей мере 200°C и давлении в диапазоне от 30 до 45 бар (изб.), и извлечение из реакционной зоны продукта, представляющего собой углеводородную 25 композицию, содержащую одно или более из следующего: метан, углеводороды C_{5+} и оксигенаты.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, в котором катализатор содержит кобальт, размещенный на носителе.

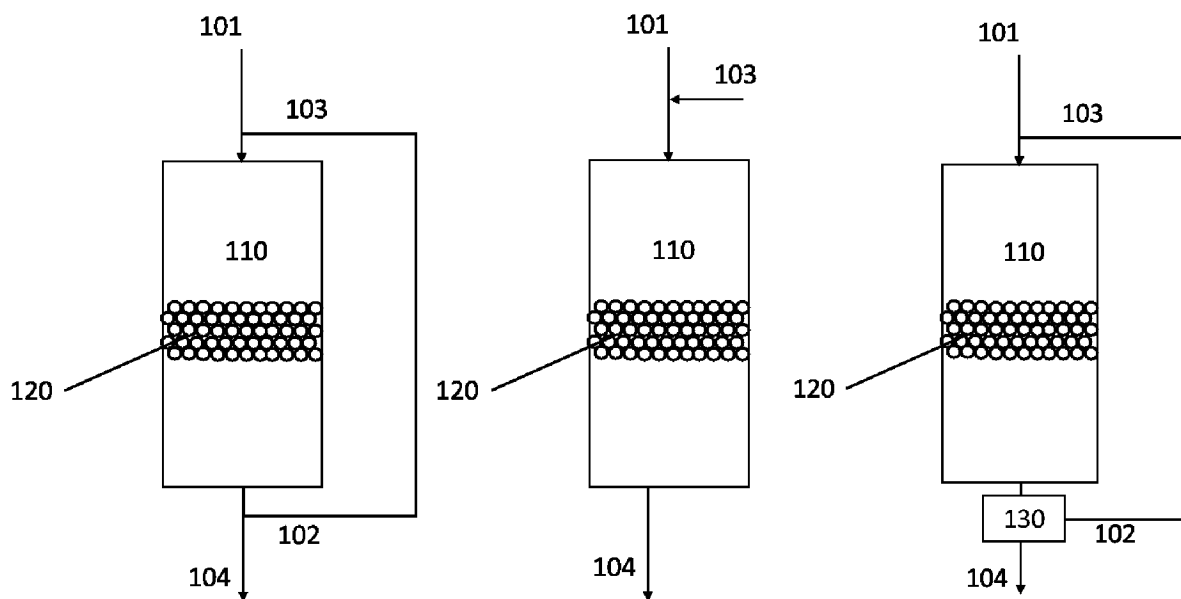
11. Способ по п. 10, в котором носитель содержит по меньшей мере одно из следующего: оксид титана, оксид циркония, оксид церия, оксид алюминия, оксид кремния и оксид цинка. 30

12. Способ по п. 11, в котором носитель представляет собой подложку из оксида титана.

5 13. Способ по любому из п.п.10-12, в котором катализатор содержит от 5 до 35 мас.% кобальта в пересчете на кобальт (0).

10 14. Способ по любому из п.п. 10-13, в котором катализатор содержит от 0,1 до 15 мас.% марганца, в частности от 0,1 до 15 мас.%, в частности от 0,5 до 12 мас.% или от 0,5 до 10 мас.%, в пересчете на марганец (0).

15 15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором по меньшей мере часть углеводородного продукта удаляется из выходящего потока реактора, а часть газофазного продукта и непрореагировавшего синтез-газа рециркулируют обратно во впускной канал реактора.



ФИГ. 1