



(51) МПК
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009143199/04, 05.05.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.05.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.05.2007 ZA 2007/03621

(43) Дата публикации заявки: **10.06.2011** Бюл. № 16

(45) Опубликовано: **10.08.2012** Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **US 2005/227866 A1, 13.10.2005. US**
2003/125201 A1, 03.07.2003. RU 2004106789/04
A, 27.07.2005. RU 2017517 C1, 15.06.1994. RU
2259234 C2, 27.08.2005. EP 1246885 B1,
09.02.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: **04.12.2009**

(86) Заявка РСТ:
IB 2008/051724 (05.05.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/135940 (13.11.2008)

Адрес для переписки:
119034, Москва, Пречистенский пер., 14, стр.
1, 4-й этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.",
пат.пов. Ю.В.Дементьевой, рег.№ 560

(72) Автор(ы):

ВИСАГИ Якобус Лукас (ZA),
БОТА Ян Маттеус (ZA),
КУРТЗЕН Йоханнес Герхардус (ZA),
ДАТТ Майкл Стивен (ZA),
БОМЕР Алта (ZA),
ВАН ДЕ ЛУСДРЕХТ Ян (ZA),
САИБ Абдул Мутхалиб (ZA)

(73) Патентообладатель(и):

САСОЛ ТЕКНОЛОДЖИ
(ПРОПРИЕТЕРИ) ЛИМИТЕД (ZA)

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу приготовления нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта. Предложенный способ включает: на первой стадии активации обработку частиц нанесенного предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, включающего носитель для катализатора, пропитанный кобальтом и содержащий оксид кобальта, водородсодержащим газом-

восстановителем или азотсодержащим газом при первой скорости нагревания HR1 до тех пор, пока температура предшественника не достигнет значения T_1 , причем $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$, с образованием частично обработанного предшественника катализатора; на второй стадии активации обработку частично обработанного предшественника катализатора водородсодержащим газом-восстановителем при второй скорости нагревания HR2 с шагом x, где x является целым числом больше 1

и $0 \leq HR2 < HR1$, при этом предшественник нагревают от температуры $T1$ до температуры $TН$, где $TН > T1$ и $TН < 200^\circ C$, в течение времени t_1 , причем t_1 составляет 0.1-20 ч, с образованием частично восстановленного предшественника катализатора; и затем на третьей стадии активации обработку частично восстановленного предшественника катализатора водородсодержащим газом-восстановителем при третьей скорости нагревания $HR3$, причем $HR3 > HR2$, до тех пор, пока температура частично восстановленного

предшественника катализатора не достигнет значения T_2 , причем $300^\circ C \leq T_2 \leq 600^\circ C$, и выдержку частично восстановленного предшественника катализатора при T_2 в течение времени t_2 , причем t_2 составляет $0 < t_2 \leq 20$ ч, с образованием активированного нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта. Технический эффект - получение катализатора с повышенной активностью. 9 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

RU 2 4 5 8 1 0 0 C 2

RU 2 4 5 8 1 0 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009143199/04, 05.05.2008**

(24) Effective date for property rights:
05.05.2008

Priority:

(30) Convention priority:
04.05.2007 ZA 2007/03621

(43) Application published: **10.06.2011 Bull. 16**

(45) Date of publication: **10.08.2012 Bull. 22**

(85) Commencement of national phase: **04.12.2009**

(86) PCT application:
IB 2008/051724 (05.05.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/135940 (13.11.2008)

Mail address:

**119034, Moskva, Prechistsenskij per., 14, str. 1,
4-j ehtazh, "Goulingz Internehshnl Ink.",
pat.pov. Ju.V.Dement'evoj, reg.№ 560**

(72) Inventor(s):

**VISAGI Jakobus Lukas (ZA),
BOTA Jan Matteus (ZA),
KURTZEN Jokhannes Gerkhardus (ZA),
DATT Majkl Stiven (ZA),
BOMER Alta (ZA),
VAN DE LUSDREKht Jan (ZA),
SAIB Abdul Mutkhalib (ZA)**

(73) Proprietor(s):

**SASOL TEKNOLODZhi (PROPRIETERI)
LIMITED (ZA)**

(54) METHOD OF PRODUCING SUPPORTED COBALT-BASED FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS CATALYST

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves: a first step for activation treatment of particles of a supported cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst precursor, having a catalyst support saturated with cobalt, a hydrogen-containing reducing gas or a nitrogen-containing gas at a first heating rate HR1 until temperature of the precursor reaches a value T_1 , where $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$, to form a partially treated catalyst precursor; a second step for activation treatment of the partially treated catalyst precursor with a hydrogen-containing reducing gas at a second heating rate HR2 with step x , where x is an integer greater than 1 and $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$, wherein the precursor is heated from

temperature T_1 to temperature T_H , where $T_H > T_1$ and $T_H < 200^{\circ}\text{C}$ for a time t_1 , where t_1 is equal to 0.1-20 hours, to form a partially reduced catalyst precursor; and then a third step for activation treatment of the partially reduced catalyst precursor with a hydrogen-containing reducing gas at a third heating rate HR3, where $\text{HR3} > \text{HR2}$, until temperature of the partially reduced catalyst precursor reaches a value T_2 , where $300^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 600^{\circ}\text{C}$ and holding the partially reduced catalyst precursor at T_2 for a time t_2 , where t_2 is such that $0 < t_2 \leq 20$ hours, to form an activated supported cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst.

EFFECT: obtaining a high-activity catalyst.
10 cl, 1 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к катализаторам. В частности, изобретение относится к способу активации предшественника катализатора для приготовления нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта и к катализатору, полученному этим способом.

5 Хорошо известно, что предшественники нанесенных катализаторов синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта готовят с использованием металла-предшественника и частиц носителя. Приготовление предшественника катализатора включает несколько различных стадий. Затем предшественник катализатора
10 восстанавливают на стадии активации с помощью газа-восстановителя, такого как водород, для получения активного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

В известных способах активации, включающих восстановление предшественника катализатора в токе водорода или водородсодержащего газа при повышенных
15 температурах, восстановление водородом известных заявителю предшественников нанесенных катализаторов синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта проводят при температуре 250-500°C и предпочтительно при низких давлениях и высоких линейных скоростях газа для того, чтобы минимизировать давление паров образующейся воды, которая ускоряет спекание восстановленного металла. Хорошо известно, что
20 варьирование условий восстановления оксида кобальта до металлического кобальта влияет на активность и селективность получаемого катализатора синтеза Фишера-Тропша. В частности, в патенте США 4605679 раскрыто, что активность кобальтового катализатора можно повысить путем восстановления водородом, затем повторного окисления катализатора и последующего повторного восстановления водородом. В патенте США 5292705 показано, что восстановление водородом в присутствии жидких углеводородов повышает начальную активность катализатора в синтезе Фишера-Тропша. В патенте США 5585316 утверждается, что селективность образования более тяжелых продуктов синтеза Фишера-Тропша возрастает, если
30 катализатор сначала окисляют, а затем восстанавливают монооксидом углерода. В патенте EP 1444040 раскрыто двухстадийное восстановление чистым водородом предшественника катализатора, в котором все восстанавливаемые формы оксида кобальта можно описать формулой CoO_aH_b (где $a \geq 1.7$ и $b > 0$), что приводит к более экономичному способу восстановления без потери каталитической активности в
35 синтезе Фишера-Тропша.

Объектом настоящего изобретения является предложение нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с более высокой активностью в синтезе углеводородов. Такой катализатор можно приготовить по
40 способу настоящего изобретения.

Согласно изобретению предложен способ приготовления нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша, который включает

на первой стадии активации обработку нанесенного предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, включающего носитель для
45 катализатора, пропитанного кобальтом, и содержащего оксид кобальта, водородсодержащим газом-восстановителем или азотсодержащим газом при первой скорости нагревания HR1 до тех пор, пока температура предшественника не достигнет значения T_1 , где $80^\circ C \leq T_1 \leq 180^\circ C$, с образованием частично обработанного
50 предшественника катализатора;

на второй стадии активации обработку водородсодержащим газом-восстановителем частично обработанного предшественника катализатора при второй скорости нагревания HR2 со ступенчатым повышением температуры с шагом x , где x

является целым числом больше 1 и где $0 \leq HR2 < HR1$, в течение времени t_1 , где t_1 составляет 0.1-20 ч, что приводит к образованию частично восстановленного предшественника катализатора; и затем на третьей стадии активации обработку частично восстановленного предшественника катализатора водородсодержащим газом-восстановителем при третьей скорости нагревания $HR3$, где $HR3 > HR2$, до тех пор, пока температура частично восстановленного предшественника катализатора не достигнет значения T_2 , и выдержку частично восстановленного предшественника катализатора при T_2 в течение времени t_2 , где t_2 составляет 0-20 ч, с образованием активированного нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта.

В контексте данного изобретения среднюю скорость нагревания $HR2$ определяют как сумму скоростей нагревания на каждой ступени, деленную на число ступеней, где шаг повышения температуры определяют как увеличение скорости нагревания, а x - число шагов и $x > 1$.

Было неожиданно обнаружено, что при использовании методики восстановления или активации предшественника катализатора по данному изобретению получают нанесенный катализатор синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта с высокой собственной активностью.

Обработки на первой, второй и третьей стадиях активации можно, в принципе, проводить с использованием любого способа контактирования предшественника катализатора с газом-восстановителем, такого как кипящий слой частиц предшественника катализатора, в котором газ-восстановитель действует как среда кипения; неподвижный слой частиц предшественника катализатора, через который проходит восстанавливающий газ; и т. п. Однако предпочтительной является конфигурация кипящего слоя.

Первая стадия активации начинается с первой обработки предшественника катализатора водородсодержащим газом-восстановителем или азотсодержащим газом при первой скорости нагревания $HR1$. На первой стадии активации объемная скорость газа равна $SV1$. Предпочтительно, чтобы выполнялось условие $1 \leq SV1 \leq 35 \text{ м}_д^3 / \text{кг восст. Со} / \text{ч}$; более предпочтительно, чтобы $3 \leq SV1 \leq 15 \text{ м}_д^3 / \text{кг восст. Со} / \text{ч}$. Термин «восст. Со» или «восстанавливаемый Со» означает кобальт, который можно восстановить при нормальном восстановлении, например, когда катализатор или предшественник катализатора содержат 20 мас.% кобальта и 50% кобальта можно восстановить, тогда количество восстанавливаемого кобальта равно 0.1 г/г катализатора или предшественника катализатора. Первую стадию активации продолжают до тех пор, пока температура предшественника не достигнет значения T_1 .

Предпочтительно, чтобы выполнялось условие $0.5^\circ\text{C}/\text{мин} \leq HR1 \leq 10^\circ\text{C}/\text{мин}$; более предпочтительно $1^\circ\text{C}/\text{мин} \leq HR1 \leq 2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На первой стадии активации T_1 может составлять $\geq 90^\circ\text{C}$. В одном варианте изобретения $125^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 150^\circ\text{C}$. Этот вариант обычно применим для предшественников, получаемых путем формирования суспензии частиц носителя для катализатора, соединения кобальта как предшественника активного компонента в воде; пропитки носителя для катализатора соединением кобальта; сушки пропитанного носителя катализатора и прокаливания пропитанного носителя.

Таким образом, вторая стадия активации начинается тогда, когда температура предшественника достигает значения T_1 , и длится в течение времени t_1 , как описано

выше. Более предпочтительно, чтобы время обработки на второй стадии активации t_1 составляло $1 \leq t_1 \leq 10$ ч, обычно $2 \leq t_1 \leq 6$ ч.

Вторая стадия активации включает по меньшей мере два режима повышения скорости нагревания. Таким образом, за время обработки t_1 используют по меньшей мере два подъема температуры, с тем чтобы нагреть предшественник от температуры по меньшей мере T_1 до температуры T_H , где $T_H > T_1$ и $T_H < 200^\circ\text{C}$. Таким образом, при использовании двух режимов повышения температуры $x=2$; при использовании трех режимов повышения температуры $x=3$; и т.д. Скорости нагревания в рамках этих режимов будут различаться. Например, если скорость нагревания в первом режиме составляет $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, тогда скорость нагревания во втором режиме может быть $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Кроме того, предшественник можно при желании выдержать некоторое время при температуре, установившейся в конце одного режима, прежде чем начать следующий режим нагревания.

Третья стадия активации начинается сразу по истечении времени t_1 . Таким образом, предшественник в начале третьей стадии активации будет оставаться при температуре T_H . Таким образом, обработка на третьей стадии активации продолжается до тех пор, пока температура третьей стадии активации, т.е. температура активированного катализатора Фишера-Тропша, не достигнет значения T_2 . Предпочтительно, чтобы $300^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 600^\circ\text{C}$. Более предпочтительно, чтобы T_2 была в интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$, причем обычно T_2 составляет $300\text{--}450^\circ\text{C}$. Катализатор можно выдержать при температуре T_2 в течение $0\text{--}20$ ч (т.е. t_2), предпочтительно $0 \leq t_2 \leq 20$ ч, более предпочтительно $1 \leq t_2 \leq 10$ ч, обычно $2 \leq t_2 \leq 6$ ч.

На второй стадии активации газ будет иметь объемную скорость, далее обозначенную SV_2 , а на третьей стадии активации объемную скорость, обозначенную SV_3 .

В одном варианте изобретения во время обработки на соответствующих стадиях активации значения SV_1 , SV_2 и/или SV_3 могут быть постоянными. Например, соотношение объемных скоростей на разных стадиях может составлять $SV_1 = SV_2 = SV_3$. Однако в другом варианте изобретения значения SV_1 , SV_2 и SV_3 на соответствующих стадиях активации можно варьировать.

На первой стадии активации предпочтительно используют водородсодержащий газ, и газ, используемый на трех стадиях активации, может иметь такой же состав. «Водородсодержащий восстанавливающий газ» означает водородсодержащую газовую смесь, содержащую $10 \text{ об.}\% < \text{H}_2 \leq 100 \text{ об.}\%$, более предпочтительно $>90 \text{ об.}\% \text{H}_2$ и $<10 \text{ об.}\%$ инерта, наиболее предпочтительно $>97 \text{ об.}\% \text{H}_2$ и $<3 \text{ об.}\%$ инерта. Инерт может быть любой комбинацией Ar , He , NH_3 и H_2O , причем точка росы водородсодержащего восстанавливающего газа предпочтительно составляет $\leq 4^\circ\text{C}$, более предпочтительно $\leq -30^\circ\text{C}$.

Вместо этого на первой стадии активации можно использовать азотсодержащий газ. «Азотсодержащий газ» означает газовую смесь, содержащую $>90 \text{ об.}\% \text{N}_2$ и $<10 \text{ об.}\%$ других компонентов, причем другие компоненты являются любой комбинацией Ar , He и H_2O . Предпочтительная точка росы азотсодержащего газа составляет $\leq 4^\circ\text{C}$, более предпочтительно $\leq -30^\circ\text{C}$.

Такой азотсодержащий газ совсем не содержит водорода (т.е. водород = $0 \text{ об.}\%$).

Обработку на первой, второй и третьей стадиях активации можно проводить при одном и одинаковом или разных давлениях, и каждую из них можно осуществлять при примерно атмосферном давлении, предпочтительно $0.6\text{--}1.3$ бар(а).

Предшественник частиц нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша

(«СФТ») на основе кобальта может быть любым подходящим предшественником катализатора, требующим активации или восстановления для получения активного катализатора Фишера-Тропша, и его можно получить во время приготовления свежего катализатора или из регенерированного катализатора.

Таким образом, его можно получить во время приготовления свежего катализатора, т.е. путем формирования суспензии частиц носителя для катализатора и соединения кобальта как предшественника активного компонента в воде; пропитки носителя катализатора соединением кобальта; сушки пропитанного носителя катализатора и прокаливания пропитанного носителя для получения предшественника катализатора, содержащего оксид кобальта. Однако полученный таким образом предшественник катализатора надо еще активировать или восстановить до использования в качестве катализатора реакции Фишера-Тропша, и это восстановление или активацию проводят в соответствии со способом по настоящему изобретению. Полученный таким образом катализатор является свежим активированным катализатором Фишера-Тропша.

Предшественник регенерированного катализатора можно получить путем регенерации отработанного катализатора Фишера-Тропша, который некоторое время был использован в синтезе Фишера-Тропша, любым подходящим способом регенерации, который приводит к предшественнику окисленного катализатора, содержащему нанесенный оксид кобальта.

Можно использовать любой выпускаемый промышленностью предварительно сформованный пористый носитель оксидного катализатора, такой как оксид алюминия (Al_2O_3), оксид кремния (SiO_2), оксид титана (TiO_2), оксид магния (MgO), $SiO_2-Al_2O_3$ и оксид цинка (ZnO). Предпочтительно, чтобы средний диаметр пор в носителе составлял 8-50 нанометров, более предпочтительно 10-15 нм. Объем пор в носителе может составлять 0.1-1.5 мл/г, предпочтительно 0.3-0.9 мл/г.

Носитель может представлять собой защищенный модифицированный носитель для катализатора, содержащий, например, кремний в качестве модифицирующего компонента, как описано в заявке EP №99906328.2 (европейская публикация №1058580), которые включены здесь ссылкой.

Более конкретно, защищенный модифицированный носитель катализатора можно приготовить путем контактирования предшественника кремния, например кремнийорганического соединения, такого как тетраэтоксисилан («TEOS») или тетраметоксисилан («TMOS»), с носителем катализатора, например, методом пропитки, осаждения или химического парофазного отложения, для получения кремнийсодержащего модифицированного носителя катализатора; и прокаливанием кремнийсодержащего модифицированного носителя катализатора, например, во вращающейся обжиговой печи, при температуре 100-800°C, предпочтительно 450-550°C, в течение времени от 1 мин до 12 ч, предпочтительно 0.5-4 ч.

Содержание кобальта может составлять 5 г Co/100 г носителя и 70 г Co/100 г носителя, предпочтительно 20-55 г Co/100 г носителя.

Соль кобальта может, в частности, представлять собой нитрат кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Пропитку носителя катализатора можно в принципе проводить любым известным способом, таким как пропитка по влагоемкости или пропитка из суспензии. Таким образом, в целом пропитку можно проводить так, как описано в патентах US 6455462 или US 5733839, которые включены здесь ссылками.

Более конкретно, пропитку можно проводить при повышенной температуре из

суспензии частиц носителя для катализатора и соли кобальта в воде при давлении, близком к атмосферному, которое можно довести до 5 кПа(а), предпочтительно между атмосферным давлением и 10 кПа(а); сушить пропитанный носитель при повышенной температуре и пониженном давлении, как описано выше. Еще более конкретно, пропитку можно проводить путем обработки суспензии на начальной стадии при повышенной температуре и пониженном давлении, как описано выше, для пропитки носителя солью кобальта и частичной сушки пропитанного носителя и затем на последующей стадии обработки обработать частично высушенный пропитанный носитель при повышенной температуре и пониженном давлении, как описано выше, так чтобы температура на последующей стадии обработки была выше температуры на начальной стадии и/или пониженное давление на последующей стадии обработки было ниже, чем на начальной стадии обработки, и в результате провести более энергичную сушку пропитанного носителя на последующей стадии обработки, чем на начальной стадии, и получить высушенный пропитанный носитель.

Для достижения нужной концентрации кобальта пропитка может включать две или несколько стадий пропитки. Каждая стадия пропитки может включать начальную и последующую стадии пропитки, как описано выше.

Способ может включать на каждой из стадий пропитки регулирование скорости сушки суспензии до заданного профиля сушки.

Таким образом, пропитка носителя может включать двухстадийный способ пропитки фазой суспензии, который зависит от заданной концентрации кобальта и объема пор в носителе для катализатора.

Обычно пропитку носителя и сушку можно проводить в конической вакуумной сушильной камере с вращающимся шнеком или во вращающейся вакуумной сушильной камере.

Для увеличения способности активного компонента к восстановлению на стадиях пропитки кобальтом можно добавить водорастворимую соль платины (Pt), палладия (Pd), рутения (Ru), рения (Re) или их смеси в качестве легирующей добавки.

Прокаливание пропитанного и высушенного вещества можно осуществить любым способом, известным специалистам, например в кипящем слое или во вращающейся обжиговой печи при 200-400°C. В частности, его можно проводить, как описано в заявке WO 01/39882, которая также включена ссылкой.

Изобретение также распространяется на активированный катализатор Фишера-Тропша, полученный способом по первому варианту изобретения.

Активированный катализатор Фишера-Тропша можно использовать в способе получения углеводородов, который включает контактирование синтез-газа, содержащего водород (H₂) и монооксид углерода (CO), при повышенной температуре в интервале 180-250°C и повышенном давлении 10-40 бар с активированным, как описано выше, катализатором Фишера-Тропша, по реакции Фишера-Тропша между водородом и монооксидом углерода.

Далее изобретение будет описано более подробно с помощью следующих неограничивающих примеров.

ПРИМЕР 1

Был изучен предшественник частиц нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, который после активации образует суспензионную фазу катализатора синтеза Фишера-Тропша, предложенного заявителем, состава 30 г Co/0.075Pt/1.5Si/100 г Al₂O₃, который подробно описан в WO 01/39882.

Образец такого предварительно восстановленного предшественника катализатора

был приготовлен следующим образом: Puralox SCCa 2/150, объем пор 0.48 мл/г, от SASOL Germany GmbH of Uberseering 40, 22297 Hamburg, Germany модифицировали кремнием до конечной концентрации кремния 2.5 атом Si/нм² носителя. В этанол добавили тетраэтоксисилан (TEOS), к этому раствору добавили оксид алюминия (1 л этанола/кг оксида алюминия) и полученную смесь перемешивали при 60°C в течение 30 мин. Затем растворитель удалили в вакууме при температуре рубашки сушивателя, равной 95°C. Высушенный модифицированный носитель затем прокалили при 500°C в течение 2 ч. Раствор 17.4 кг Co(NO₃)₂·6H₂O, 9.6 г (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ в 11 кг дистиллированной воды смешали с 20.0 кг описанного выше носителя из гамма-оксида алюминия, модифицированного оксидом кремния, путем добавления к раствору носителя. Суспензию поместили в коническую вакуумную сушильную камеру и непрерывно перемешивали. Температуру суспензии повысили до 60°C, после чего подняли давление до 20 кПа(а). В течение первых 3 ч стадии давление понизили до 3-15 кПа(а) и установили скорость сушки 2.5 м%/ч в точке влагоемкости. Стадии полной пропитки и сушки продолжали в течение 9 ч, после чего пропитанный и высушенный носитель для катализатора сразу же поместили в обжиговую печь с кипящим слоем. На момент загрузки в обжиговую печь температура высушенного пропитанного носителя для катализатора составляла примерно 75°C. Загрузку провели за 1-2 мин, и за это время температура внутри обжиговой печи оставалась на уровне примерно 75°C. Высушенный пропитанный носитель для катализатора нагрели от 75 до 250°C при скорости нагрева 0.5°C/мин и объемной скорости воздуха 1.0 м³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч и выдержали при 250°C в течение 6 ч. Для получения катализатора с содержанием кобальта 30г Co/100 г Al₂O₃ провели вторую стадию пропитки/сушки/прокаливания. Раствор 9.4 кг Co(NO₃)₂·6H₂O, 15.7г (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ в 15.1 кг дистиллированной воды смешали с 20.0 кг предшественника катализатора после первой пропитки и прокаливания путем добавления в раствор предшественника катализатора. Суспензию ввели в коническую вакуумную сушильную камеру и непрерывно перемешивали. Температуру суспензии повысили до 60°C, после чего подняли давление до 20 кПа(а), в течение первых 3 ч сушки температуру медленно повышали и через 3 часа достигли 95°C. Через 3 ч давление понизили до 3-15 кПа(а) и установили скорость сушки 2.5 м%/ч в точке собственной влагоемкости. Стадии полной пропитки и сушки протекали в течение 9 ч, после чего обработанный носитель для катализатора сразу же поместили в обжиговую печь с кипящим слоем. Во время загрузки в обжиговую печь температура высушенного пропитанного носителя катализатора составляла примерно 75°C. Загрузку провели за 1-2 мин, и в это время температура внутри обжиговой печи оставалась на уровне примерно 75°C. Высушенный пропитанный катализатор нагрели от 75 до 250°C при скорости нагрева 0.5°C/мин и объемной скорости воздуха 1.0 м³/кг Co(NO₃)₂·6H₂O/ч и выдержали при 250°C в течение 6 ч. Таким образом был получен предшественник нанесенного на оксид алюминия кобальтового катализатора.

Образец данного предшественника, названного предшественником А1, был восстановлен или активирован по следующей стандартной одностадийной схеме.

В установке для восстановления с кипящим слоем (внутренний диаметр 20 мм) предшественник А восстановили при атмосферном давлении с помощью газавосстановителя - неразбавленного H₂ (т.е. 100 об.% H₂) как основного подаваемого газа при объемной скорости 13.7 м³ на килограмм восстанавливаемого кобальта в час и при выполнении следующей температурной программы: нагрев от 25°C до 425°C

при скорости 1°С/мин и выдержка при 425°С в течение 16 ч.

Так из предшественника А1 был приготовлен сравнительный катализатор А. Другой образец этого предшественника, названный предшественником В, восстановили по следующей трехстадийной методике (см. таблицу):

(i) на первой стадии активации образец нагрели от 25°С до 120°С при первой скорости нагревания 1°С/мин с использованием чистого 100% водорода;

(ii) на второй стадии активации образец В выдержали при температуре 120°С в течение 3 ч, затем при 130°С в течение 3 ч и при 140°С еще в течение 3 ч;

(iii) на третьей стадии активации образец нагрели от 140°С до 425°С при скорости нагрева 1°С/мин и той же объемной скорости, что на первой и второй стадиях активации; температуру поддерживали равной 425°С в течение 16 ч.

Эту методику восстановления применили также в описанной выше установке восстановления в кипящем слое с использованием на всех трех стадиях активации такого же газа-восстановителя - неразбавленного Н₂ (100 об.% Н₂). На всех трех стадиях объемная скорость составляла 13,7 м³ / кг восстанавливаемого кобальта/ч при использовании чистого 100% водорода.

Таким образом, предшественник В был восстановлен/активирован по трехстадийной методике согласно изобретению и был получен катализатор В, также соответствующий изобретению.

В результате восстановления из предшественников А и В приготовили соответствующие катализаторы А и В синтеза Фишера-Тропша («СФТ»). Эти образцы испытали в лабораторном реакторе в реальных условиях СФТ (230°С, давление 17,5 бар_г, соотношение Н₂:СО на входе, равное 1,9:1, содержание инерта 15% (следовательно, содержание Н₂ и СО на входе составляет 85%), объемная скорость синтез-газа 7000 мл/г/ч при конверсии синтез-газа 50-65%).

Результаты опытов по СФТ из примера 1			
Катализаторы	Условия 2 стадии	Опыт	RIAF после 15 ч работы относительно С ₁
А	-	198£	1.00
В	Стадии по 3 ч при 120°С, 130°С и 140°С	СВ034	1.10

RIAF = фактор относительной собственной активности в синтезе Фишера-Тропша

Из таблицы (данные по RIAF) очевидно, что активность катализатора В, восстановленного по трехстадийной схеме (опыт СВ034), через 1 день работы значительно выше активности катализатора А, восстановленного стандартно (198£).

Фактор относительной собственной активности в синтезе Фишера-Тропша («RIAF_x») нанесенного из суспензии кобальта катализатора, предварительно восстановленный предшественник которого Х был приготовлен в точном соответствии с описанной выше методикой приготовления катализатора, т.е. предшественник катализатора Х, определяется как:

$$RIAF_x = [A_{xi} / A_x] \quad (1)$$

где:

а) A_{xi} - аррениусовский предэкспоненциальный множитель предшественника катализатора Х, активированного согласно произвольной методике восстановления,

б) A_x - аррениусовский предэкспоненциальный множитель предшественника катализатора Х, определенный из активности в синтезе Фишера-Тропша в суспензионном реакторе с непрерывным перемешиванием (CSTR) в течение 15 ч в реальных условиях после восстановления по стандартной одностадийной методике.

Восстановление в кипящем слое (внутренний диаметр 20 мм) 15 ± 5 г предшественника катализатора А (т.е. масса предварительно восстановленного катализатора) при атмосферном давлении с использованием газа-восстановителя - неразбавленного H_2 (чистота 5.0) и суммарной подаче с объемной скоростью 13700 мл_н на грамм восстанавливаемого кобальта в час по следующей температурной программе: нагрев от $25^\circ C$ до $425^\circ C$ при $1^\circ C/мин$ и изотермическая выдержка при $425^\circ C$ в течение 16 ч.

с) Предэкспоненциальный множитель А, т.е. применимый как к A_{x_i} , так и A_x , определяют из общепринятого эмпирического кинетического выражения для синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализатора на основе кобальта:

$$r_{FT} = [Ae^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] / [1 + K P_{CO}]^2 \quad (2)$$

Таким образом:

$$A = [r_{FT} (1 + K P_{CO})^2] / [e^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] \quad (3)$$

где:

r_{FT} выражен как число молей CO, превращенных в продукты синтеза Фишера-Тропша в единицу времени на единицу массы предварительного восстановленного предшественника катализатора.

d) X представляет собой любой предшественник катализатора.

Формула изобретения

1. Способ приготовления нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, который включает:

на первой стадии активации обработку частиц нанесенного предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта, включающего носитель для катализатора, пропитанный кобальтом и содержащий оксид кобальта, водородсодержащим газом-восстановителем или азотсодержащим газом при первой скорости нагревания $HR1$ до тех пор, пока температура предшественника не достигнет значения T_1 , причем $80^\circ C \leq T_1 \leq 180^\circ C$, с образованием частично обработанного предшественника катализатора;

на второй стадии активации обработку частично обработанного предшественника катализатора водородсодержащим газом-восстановителем при второй скорости нагревания $HR2$ с шагом x , где x является целым числом больше 1 и $0 \leq HR2 < HR1$, при этом предшественник нагревают от температуры T_1 до температуры T_H , где $T_H > T_1$ и $T_H < 200^\circ C$ в течение времени t_1 , причем t_1 составляет 0,1-20 ч, с образованием частично восстановленного предшественника катализатора; и затем

на третьей стадии активации обработку частично восстановленного предшественника катализатора водородсодержащим газом-восстановителем при третьей скорости нагревания $HR3$, причем $HR3 > HR2$, до тех пор, пока температура частично восстановленного предшественника катализатора не достигнет значения T_2 , причем $300^\circ C \leq T_2 \leq 600^\circ C$, и выдержку частично восстановленного предшественника катализатора при T_2 в течение времени t_2 , причем t_2 составляет $0 < t_2 \leq 20$ ч, с образованием активированного нанесенного катализатора синтеза Фишера-Тропша на основе кобальта.

2. Способ по п.1, в котором на первой стадии активации $0,5^\circ C/мин \leq HR1 \leq 10^\circ C/мин$.

3. Способ по п.1, в котором на первой стадии активации $1^\circ C/мин \leq HR1 \leq 2^\circ C/мин$.

4. Способ по п.1, в котором на второй стадии активации $1 \leq t_1 \leq 10$ ч.

5. Способ по п.4, в котором на второй стадии активации $2 \leq t_1 \leq 6$ ч.

6. Способ по п.1, в котором на третьей стадии активации $1 \leq t_2 \leq 10$ ч.

7. Способ по п.1, в котором объемная скорость газа во время обработок на первой, второй и третьей стадиях является постоянной.

5 8. Способ по п.1, в котором обработку на первой, второй и третьей стадиях активации проводят при давлении 0,6-1,3 бар(а).

9. Способ по п.1, в котором на первой стадии активации используют водородсодержащий газ-восстановитель, содержащий на каждой стадии активации более 90 об.% H_2 и менее 10 об.% инерта.

10 10. Способ по п.1, в котором водородсодержащий газ на каждой стадии активации содержит более 97 об.% H_2 и менее 3 об.% инерта.

15

20

25

30

35

40

45

50