



(51) МПК
B01J 33/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011153503/04, 20.05.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 20.05.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 03.06.2009 US 61/183,572

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2013 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2259234 C2, 27.08.2005 . FR 2628014 A, 08.09.1989 . US 6355593 A, 12.03.2002. US 2007/0254968 A1, 01.11.2007 . US 2609346 A, 02.09.1952. EP 20123 A1, 09.12.1980 . US 6294498 B1, 25.09.2001 . WO 2001096015 A2, 20.12.2001 . US 2004/0121901 A1, 24.06.2004 . US 2003/0087971 A1, 08.05.2003

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 10.01.2012

(86) Заявка РСТ:
 IB 2010/052240 (20.05.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/140077 (09.12.2010)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж 3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Соболеву А.Ю.

(72) Автор(ы):

БРОДЗИАК Зофия Анна (ZA)

(73) Патентообладатель(и):

**САСОЛ ТЕКНОЛОДЖИ
 (ПРЭПРАЙТЭРИ) ЛИМИТЕД (ZA),
 БАСФ НЕДЕРЛАНД БИ.ВИ. (NL)**

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ЗАЩИЩЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА С ПОМОЩЬЮ РАСПЛАВЛЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу обработки активного катализатора Фишера-Тропша и к установке для приготовления и обработки этого катализатора. Способ обработки активного катализатора включает загрузку смеси частиц активного катализатора Фишера-Тропша и расплавленного воска, который находится при температуре T_1 и который застывает при более низкой температуре T_2 , которая составляет между

70°C и 140°C , где $T_2 < T_1$, в множество форм; по меньшей мере частичное погружение форм в охлаждающую жидкость для охлаждения органического вещества до температуры T_3 , где $T_3 \leq T_2$, с получением отливок в виде свечей с объемом менее 140 мл, но более 2 мл каждая, содержащих матрицу органического вещества, в которой диспергированы частицы активного катализатора, так что частицы катализатора

покрыты воском; и извлечение отливок из форм. Загрузку смеси в формы, погружение форм в охлаждающую жидкость и извлечение отливок из форм проводят в разливочной машине. Установка включает оборудование для приготовления или регенерации катализатора, включая резервуар для нанесения покрытия на катализатор; транспортное средство для переноса смеси частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества из резервуара для нанесения покрытия на катализатор; разливочную машину для получения

отливок в виде свечей, которая включает множество форм, в которые транспортное средство может выгрузить смесь частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества, и охлаждающую баню, приспособленную для того, чтобы вмещать охлаждающую жидкость, в которую можно погрузить формы по меньшей мере частично. Способ и установка позволяют безопасно и удобно перемещать катализатор от места приготовления к месту использования без потери активности. 2 н. и 16 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 табл., 3 пр.

R U
2 5 2 8 4 2 4
C 2

R U
2 5 2 8 4 2 4
C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 33/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011153503/04, 20.05.2010**(24) Effective date for property rights:
20.05.2010

Priority:

(30) Convention priority:
03.06.2009 US 61/183,572(43) Application published: **20.07.2013 Bull. № 20**(45) Date of publication: **20.09.2014 Bull. № 26**(85) Commencement of national phase: **10.01.2012**(86) PCT application:
IB 2010/052240 (20.05.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/140077 (09.12.2010)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij bul'var, 11, ehtazh 3,
"Goulingz Internehshnl Ink.", Sobolevu A.Ju.**

(72) Inventor(s):

BRODZIAK Zofia Anna (ZA)

(73) Proprietor(s):

**SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY)
LIMITED (ZA),
BASF NEDERLAND B.V. (NL)**(54) **METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING PROTECTED CATALYST PARTICLES USING MOLTEN ORGANIC SUBSTANCE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of treating an active Fischer-Tropsch catalyst and an apparatus for preparing and treating said catalyst. The method of treating an active catalyst includes loading a mixture of particles of an active Fischer-Tropsch catalyst and molten wax, which is at a temperature T_1 and which sets at a lower temperature T_2 lying between 70°C and 140°C , where $T_2 < T_1$, into a plurality of moulds; at least partial immersion of the moulds into a cooling liquid to cool the organic substance to a temperature T_3 , where $T_3 \leq T_2$, to obtain cast products in form of candles with a volume of less than 140 ml but more than 2 ml each, having an organic substance matrix in which particles of the active catalyst are dispersed such that the catalyst particles are coated with wax; removing the cast products from the moulds; loading the mixture into moulds, immersing the moulds

into a cooling liquid and removing the cast products from the mould in a casting machine. The apparatus includes equipment for preparing or regenerating the catalyst, including a reservoir for applying a coating onto the catalyst; a transportation means for transferring the mixture of particles of the active catalyst and molten organic substance from the reservoir for applying a coating onto the catalyst; a casting machine for producing cast products in form of candles which includes a plurality of moulds into which the transportation means can unload the mixture of particles of the active catalyst and molten organic substance, and a cooling bath capable of holding a cooling liquid into which the moulds can be immersed at least partially.

EFFECT: method and apparatus enables to safely and easily move a catalyst from the production site to the point of use without losing activity.

18 cl, 3 dwg, 3 tbl, 3 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к катализаторам. Оно относится в частности к способу приготовления активного катализатора, конкретно активного катализатора Фишера-Тропша, и к установке для приготовления активного катализатора и обращения с ним.

5 Уровень техники

Активные катализаторы Фишера-Тропша, т.е. предшественники катализатора Фишера-Тропша («ФТ»), которые были восстановлены для получения активных катализаторов, являются пирофорными и их трудно обрабатывать и транспортировать, например, с точки зрения безопасности. Известен способ нанесения воскового покрытия на частицы активного катализатора с использованием расплавленного воска; для этого смесь частиц с воском загружают в барабаны, где воск затвердевает в обычных условиях. Таким образом, воск предотвращает окисление активного катализатора. Затем барабаны можно транспортировать к месту использования катализатора. Для использования катализатора твердые блоки из смеси катализатор/воск следует извлечь из барабанов, загрузить непосредственно в плавильный бункер, либо перед загрузкой в плавильный бункер превратить в более легко обрабатываемые куски материала.

10 В патенте США 7179766 частицы активных катализаторов покрывают защитной оболочкой расплавленного синтетического воска, и эту смесь затем формуют в виде гранул. Гранулы формуют в аппарате для гранулирования путем нанесения смеси частиц катализатора с пленкой расплава на стальной ленточный конвейер-охладитель. Конвейер-охладитель переносит гранулы через охлаждаемый водой слой, где гранулы затвердевают к тому моменту, когда они доходят до конца конвейера. Недостатком этого способа среди прочего является то, что для получения затвердевших частиц необходима весьма громоздкая аппаратура для отверждения путем охлаждения.

25 Раскрытие изобретения

Предметом данного изобретения является обеспечение усовершенствованного способа приготовления активного катализатора.

Таким образом, согласно первому варианту изобретения предложен способ приготовления активного катализатора, который включает загрузку смеси частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества с температурой T_1 при установившейся более низкой температуре застывания T_2 , где $T_2 < T_1$, по меньшей мере в одну форму; и

30 по меньшей мере частичное погружение по меньшей мере одной формы в охлаждающую жидкость для охлаждения органического вещества до температуры T_3 , где $T_3 \leq T_2$, и получение отливки, включающей матрицу органического вещества, в которой диспергированы частицы активного катализатора.

Важно, что органическое вещество, которое находится в расплавленном состоянии при температуре T_1 , может быть твердым при температуре ниже T_2 , например, при комнатной температуре. Таким образом, оно переходит в твердое состояние при охлаждении до T_2 или ниже. Однако необязательно, чтобы органическое вещество было твердым при температуре ниже T_2 , например, при комнатной температуре; оно может быть просто в достаточно вязком нетекучем состоянии, например в застывшем состоянии при температуре ниже T_2 . Таким образом, при охлаждении до T_2 органическое вещество переходит в нетекучее застывшее состояние.

45 Загрузку смеси по меньшей мере в одну форму и погружение по меньшей мере одной формы в охлаждающую жидкость можно проводить последовательно, например, по

меньшей мере одну форму можно погрузить в охлаждающую жидкость сразу после загрузки смеси по меньшей мере в одну форму. Альтернативно смесь можно загрузить по меньшей мере в одну форму, в то время как по меньшей мере одна форма уже была погружена в охлаждающую жидкость. Вместо этого можно провести одновременно загрузку смеси по меньшей мере в одну форму и погрузить по меньшей мере одну форму в охлаждающую жидкость. Предпочтительно, чтобы по меньшей мере одна форма была полностью погружена в охлаждающую жидкость, т.е. погружена по меньшей мере примерно до уровня смеси по меньшей мере в одной форме. Таким образом, когда по меньшей мере одна форма заполнена достаточным количеством смеси, практически всю форму погружают в охлаждающую жидкость.

Предпочтительно использовать разные формы. В случае, когда формы погружены в охлаждающую жидкость предпочтительно по меньшей мере до уровня смеси в формах, расплавленное органическое вещество быстро охлаждается до T_3 . Таким образом, получают отливки, каждая из которых содержит, как было описано выше, матрицу органического вещества, в которой диспергированы или вкраплены частицы катализатора, т.е. частицы катализатора покрыты органическим веществом. Обычно охлаждение органического вещества от T_1 до T_3 проводят за время t , причем $t \leq 10$ минут. Обычно t составляет примерно 5 минут, но может быть и менее 5 минут.

Данный способ естественно включает извлечение отливок из форм. Загрузку смеси в формы, погружение форм в охлаждающую жидкость и извлечение отливок из форм можно проводить с помощью разливочной машины. Такая разливочная машина для получения промышленных количеств активного катализатора с нанесенным покрытием в виде отливок может быть компактной, не требующей много места для обработки катализатора.

Активный катализатор можно определить как любой предшественник катализатора после стадии активации, обычно стадии восстановления, когда образуется катализатор, активный в синтезе. Более конкретно, когда активный катализатор является активным катализатором Фишера-Тропша, как описано далее, он может быть либо свежевосстановленным катализатором, т.е. восстановленным катализатором, который до или после восстановления не был дезактивирован в результате использования в катализе, либо восстановленным регенерированным катализатором.

Таким образом, способ получения частиц активного катализатора включает на предварительной стадии восстановление частиц предшественника катализатора.

Предшественник катализатора может включать носитель катализатора и по меньшей мере одно нанесенное соединение активного компонента катализатора. Носитель катализатора может включать основу носителя катализатора и необязательно один или несколько модифицирующих компонентов. Основу носителя катализатора можно выбрать из группы, состоящей из оксида алюминия в виде одного или нескольких оксидов алюминия; оксида кремния (SiO_2); оксида титана (TiO_2); оксида магния (MgO) и оксида цинка (ZnO) и их смесей. Предпочтительно выбирать основу носителя из группы, состоящей из оксида алюминия в виде одной или нескольких форм оксида алюминия; оксида титана (TiO_2) и оксида кремния (SiO_2). Более предпочтительная основа носителя может быть оксидом алюминия в виде одного или нескольких оксидов алюминия. Основа носителя может быть продуктом, выпускаемым промышленностью, например, Puralox (торговая марка) от Sasol Germany GmbH.

Модифицирующий компонент может включать или состоять из Si, Zr, Co, Ti, Cu, Zn, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W, La или

смесей двух или нескольких элементов. Более конкретно модифицирующий компонент можно выбрать из группы, состоящей из Si; Zr; Cu; Zn; Mn; Ba; La; W; Ni и смесей двух или нескольких элементов. Предпочтительно выбирать модифицирующий компонент из группы, состоящей из Si и Zr. В предпочтительном варианте изобретения

5 модифицирующий компонент является Si.

В одном предпочтительном варианте изобретения носитель катализатора может включать основу носителя катализатора, которая необязательно включает модифицирующий компонент, выбранный из Si и Zr, причем носитель катализатора выбирают из группы, состоящей из оксида алюминия в виде одного или нескольких оксидов алюминия; оксида кремния (SiO_2) и оксида титана (TiO_2). Предпочтительно, чтобы основа носителя катализатора представляла собой оксид алюминия в виде одной или нескольких форм оксида алюминия и включала модифицирующий компонент. Предпочтительно модифицирующий компонент выбирать из Si и Zr, более предпочтителен Si.

15 В другом предпочтительном варианте изобретения носитель катализатора выбирают из оксида алюминия в виде одной или нескольких форм оксида алюминия, оксида кремния (SiO_2), оксида титана (TiO_2), оксида магния (MgO), модифицированного оксидом кремния оксида алюминия и их смесей. Предпочтительно, чтобы носитель представлял собой оксид алюминия, модифицированный оксидом кремния. Например, это может

20 быть продукт, доступный под торговой маркой Siralox от Sasol Germany GmbH. Siralox является высушенным распылительной сушкой оксидом кремния на носителе из оксида алюминия. Модифицированный оксидом кремния оксид алюминия описан в патенте США 5045519, который включен здесь ссылкой.

25 Активным компонентом катализатора может быть, по меньшей мере в принципе, любой активный компонент катализатора; однако предпочтительно, чтобы это был компонент, каталитически активный в синтезе углеводородов и/или оксигенатов углеводородов по меньшей мере из водорода и монооксида углерода. Предпочтительно, чтобы такой способ представлял собой способ синтеза Фишера-Тропша. Синтез ФТ можно проводить в реакторе с неподвижным слоем, в суспензионном реакторе или в

30 реакторе с кипящим слоем. Предпочтительно, чтобы способ ФТ представлял собой способ синтеза ФТ в трехфазном суспензионном реакторе.

Активный компонент катализатора может быть компонентом, активным в синтезе ФТ, и его выбирают из группы, состоящей из кобальта (Co), железа (Fe), никеля (Ni) и рутения (Ru). Предпочтительным является кобальт (Co).

35 Соединение активного компонента может быть оксидом, в том числе оксид-гидроксидным соединением. В случае, когда активным компонентом катализатора является кобальт, соединение кобальта можно выбрать из группы, состоящей из CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, CoO_4 , Co_2O_3 или смеси двух или нескольких соединений. Предпочтительно

40 выбирать активный кобальтовый катализатор из группы, состоящей из CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$ и смеси CoO и $\text{CoO}(\text{OH})$.

Предшественник катализатора может содержать кобальт (Co) в качестве активного компонента при содержании от 5 до 70 г Co/100 г носителя катализатора, предпочтительно от 20 до 40 г Co/100 г носителя катализатора.

45 Предшественник катализатора может также содержать легирующий реагент, способный повысить способность активного компонента катализатора к восстановлению. Легирующий реагент может быть в виде легирующего соединения металла, который выбирают из группы, включающей палладий (Pd), платину (Pt),

рутений (Ru), рений (Re) и смесь двух или нескольких металлов. Массовое соотношение металла в легирующем реагенте (в частности палладия или платины) и активного металлического компонента (в частности металлического кобальта) может составлять от 0.01:100 до 3:100.

5 В предпочтительном варианте изобретения предшественник катализатора может представлять собой носитель из оксида алюминия, модифицированного оксидом кремния, с нанесенным на подложку соединением кобальта в качестве активного компонента катализатора.

10 В то время как предшественник катализатора может быть, по меньшей мере в принципе, любым предшественником катализатора в виде твердых частиц, который можно активировать восстановлением, он может в частности быть предшественником гранулированного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

15 Предшественник катализатора можно получить путем следующих стадий: формирование смеси частиц носителя катализатора, соединения кобальта в качестве предшественника активного компонента и воды; пропитка носителя катализатора соединением кобальта; сушка пропитанного носителя катализатора, прокаливание пропитанного носителя и получение частиц предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша.

20 Предварительная стадия может включать формирование предшественника катализатора в виде указанных выше стадий. В частности предварительная стадия может включать цикл из второй пропитки прокаленного носителя перед восстановлением предшественника, сушки и прокаливания.

25 В ходе любой или обеих стадий пропитки способ может включать добавку соли Pt, Pd или Ru или их смеси в качестве легирующего реагента, способного повысить способность предшественника катализатора к восстановлению.

30 Предшественник катализатора восстанавливают путем контактирования предшественника катализатора с восстановительной средой. Восстановительная среда может представлять собой восстанавливающий газ типа чистого водорода или газовой смеси, содержащей водород. Предшественник катализатора можно ввести в контакт с восстановительной средой при температуре выше 200°C, предпочтительно при температуре в интервале 250°C-550°C, более предпочтительно примерно 300°C-425°C. Время контактирования предшественника катализатора с восстановительной средой может быть от 0.5 час до примерно 24 час. Давление может быть в интервале от атмосферного до 40 атмосфер.

35 В отдельных отливках соотношение площади поверхности (в м²) к объему (в м³) составляет по меньшей мере 100:1. Более конкретно, каждая отливка может характеризоваться соотношением площади поверхности к объему по меньшей мере 150:1, например, соотношение площади поверхности к объему может составлять от 200:1 до 500:1.

40 Отдельные отливки могут иметь объем менее 140 мл, но предпочтительно более 2 мл. Предпочтительно, чтобы объем каждой отливки был менее 60 мл, но больше 10 мл.

45 Отливки могут иметь форму твердых цилиндров, т.е. свечек. Отдельные отливки могут иметь длину примерно от 3 см до примерно 20 см. Более предпочтительно, чтобы свечки имели длину от примерно 4.5 см до примерно 15 см, обычно в интервале от примерно 5.5 см до примерно 13 см.

Каждая свечка может иметь диаметр по меньшей мере 0.7 см. Более предпочтительно, чтобы диаметр свечек составлял примерно 1.0-3.0 см, обычно примерно 1.6 см.

Получать отливки в виде свечек можно в разливочной машине, и размер свечек будет зависеть от типа используемой разливочной машины. Например, можно использовать автоматическую роторную разливочную машину, производимую под торговой маркой Kuerschner Rotary Moulding Machine фирмой Kuerschner Maschinen GmbH & Co. KG, Nettetal в Германии. Тогда свечки обычно имеют длину примерно 5.5-11 см и диаметр примерно 1.0-3.0 см.

Температура охлаждающей жидкости определяется температурой отверждения или застывания T_2 органического вещества. Таким образом, охлаждающая жидкость может иметь комнатную температуру, обычно 15°C - 25°C ; T_3 может также быть 15°C - 25°C .

Однако вместо этого охлаждающую жидкость можно поддерживать при более высокой температуре, например выше 25°C , поскольку эта температура все же ниже, чем T_2 .

Таким образом, если температура застывания органического вещества составляет 80°C - 120°C , как показано ниже, то охлаждающую жидкость можно поддерживать при температуре 30°C - 70°C ; T_3 также может быть на уровне 30°C - 70°C . Однако более предпочтительно, чтобы T_3 была 40°C - 60°C . Охлаждающая жидкость может быть, в частности, водой.

В принципе можно использовать любое органическое вещество, которое находится в нужном состоянии при обычной температуре и плавится при повышенной температуре.

Однако предпочтительным является органическое вещество, которое находится в твердом состоянии при комнатной температуре. В частности органическое вещество может быть углеводородом. Предпочтительно использовать выбранную смесь углеводородов, которая является твердой при обычных условиях и может плавиться при сравнительно низкой повышенной температуре. Одной из пригодных для использования смесей углеводородов является синтетический твердый воск Фишера-Тропша (ФТ) с температурой отверждения T_2 в интервале 70°C - 140°C , предпочтительно 80°C - 120°C и даже более предпочтительно 90°C - 110°C . Такой твердый воск имеет характеристики или свойства, приведенные в таблице 1:

ТАБЛИЦА 1	
Температура застывания	95-103°C
Глубина проникания при 65°C	<1.5 мм

Известны выпускаемые промышленностью продукты, которые соответствуют указанным свойствам, например, Sasol Wax H5. Альтернативно можно использовать Sasol Wax H8, который обладает другими параметрами проникания. Помимо продуктов ФТ в указанный выше интервал температур застывания также попадают некоторые воски - побочные продукты производства полиэтилена Vyproduct PolyEthylene (VPPE) - и большинство их свойств совпадают с приведенными выше. Их также можно использовать в данном изобретении.

Таким образом, отливки охлаждаются до температуры T_3 , где $T_3 < T_2$, погружением заполненных форм в охлаждающую жидкость. Обычно при использовании твердого воска Фишера-Тропша $40^{\circ}\text{C} \leq T_3 \leq 60^{\circ}\text{C}$.

Массовое соотношение частиц катализатора и органического вещества, предпочтительно воска, в смеси может составлять от 20:80 до 80:20, более предпочтительно от 40:60 до 60:40, обычно примерно 50:50.

При загрузке смеси в формы смесь может иметь температуру выше 135°C , если используют твердый воск ФТ, и обычно температура может быть 135°C - 145°C , т.е. $135^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 145^{\circ}\text{C}$.

Данный способ может также включать формирование смеси частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества. Предпочтительно формировать смесь путем примешивания частиц активного катализатора к расплавленному органическому веществу с помощью мешалки с малыми сдвиговыми усилиями.

5 Данный способ включает помещение отливок в объемный контейнер типа мешка, барабана и т.п., в котором помещается много отливок.

Данный способ также включает герметизацию объемного контейнера. Так с помощью объемного контейнера можно переносить отливки к месту использования катализатора.

10 Отливки можно готовить в инертной атмосфере, такой как атмосфера азота, для защиты частиц активного катализатора или восстановленного предшественника катализатора от окисления воздухом.

Согласно второму варианту изобретения, предложена установка для приготовления и обработки активного катализатора, которая включает

15 оборудование для приготовления или регенерации катализатора, включая резервуар для нанесения покрытия на катализатор;

средства транспортировки смеси частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества из резервуара для нанесения покрытия на катализатор;

20 по меньшей мере одну форму, в которую можно выгрузить из транспортного устройства смесь частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества; и

охлаждающую баню, приспособленную для хранения охлаждающей жидкости, в которую можно по меньшей мере частично погрузить по меньшей мере одну форму.

25 Транспортные устройства могут представлять собой трубу, ведущую из резервуара для нанесения покрытия на катализатор, с выпускным желобом на свободном конце трубы.

Можно предложить много различных форм. Формы и охлаждающая баня могут составлять часть разливочной машины, в частности автоматической роторной разливочной машины.

30 Установка может включать конвейер для транспортировки отливок из частиц активного катализатора, внедренных в матрицу органического соединения, после разливочной машины. Конвейер может представлять собой элеватор.

Заявитель также установил, что при изготовлении отливок активного катализатора синтеза ФТ в виде свечек согласно данному изобретению активный катализатор можно безопасно перемещать от места приготовления к месту использования катализатора.

35 Однако помимо того, что активный катализатор следует безопасно перевозить, катализатор, будучи введен в реактор ФТ, продемонстрирует также необходимую каталитическую активность.

40 Заявитель установил, что в результате получения отливок катализатора синтеза ФТ в виде свечек согласно данному изобретению достигается необходимая каталитическая активность в синтезе ФТ.

Краткое описание чертежей

Далее изобретение будет описано более подробно с помощью сопровождающих чертежей.

На чертежах:

45 ФИГУРА 1 представляет блок-схему способа приготовления и обработки активного катализатора синтеза Фишера-Тропша согласно первому варианту изобретения;

ФИГУРА 2 представляет схему части установки для приготовления и обработки активного катализатора синтеза Фишера-Тропша согласно второму варианту

изобретения; и

ФИГУРА 3 показывает трехмерный вид сверху на разливочную машину, приведенную на фигуре 2.

Осуществление изобретения

5 На фигуре 1 номер ссылки 10 показывает способ обработки активного катализатора синтеза Фишера-Тропша согласно первому варианту изобретения.

Стадия приготовления катализатора, обозначенная ссылкой 12, расположена выше стадии 10 по ходу процесса. Стадия приготовления катализатора 12 включает резервуар для нанесения покрытия на катализатор или подачи катализатора 14, из которого ведет
10 нагреваемая и частично гибкая труба 16 с выпускным желобом 18.

Выпускной желоб 18 расположен сверху автоматической роторной разливочной машины, которая образует часть стадии 10. Автоматическая роторная разливочная машина может быть машиной торговой марки Kuerschner Rotary Moulding Machine от Kuerschner Maschinen GmbH & Co. KG, Nettetal, Германия. Разливочная машина обозначена
15 ссылкой 20. Разливочная машина 20 включает вращающийся стол (не показан), разделенный, например, на шесть секций, каждая из которых снабжена, например, 256 цилиндрическими формующими трубками (не показаны), которые образуют, например, всего 1536 формующих трубок. Формующие трубки практически по всей длине погружены в охлаждающую баню (не показана), через которую проходит умеренный
20 поток охлаждающей воды. Температуру охлаждающей бани поддерживают в интервале 30°C-70°C, предпочтительно в интервале 50°C-60°C, с помощью теплообменника (не показан), который охлаждают регулярным потоком охлаждающей воды, входящей по линии потока 22. Температуру выбирают такой, чтобы быть уверенными, что цилиндрические отливки или свечки, которые находятся в формующих трубках,
25 застывают и затем полностью затвердевают в течение короткого периода времени, обычно за десять или менее минут. Каждая цилиндрическая трубка или форма снабжена на дне гидравлическим поршнем для выталкивания твердых цилиндрических отливок.

Конвейер для отливок 24 ведет от аппарата 20 на стадию выгрузки 26, с которой удаляют (28) любые подходящие упаковки (например, объемные мешки или барабаны),
30 заполненные отливками.

Стадия приготовления катализатора 12 выполняется известным способом и позволяет получать предшественник нанесенного катализатора Фишера-Тропша, содержащий предшественник активного металла, такого как кобальт, нанесенный на металлоксидный носитель, такой как оксид алюминия (Al_2O_3), и промотор типа Pt или без него.

35 Предшественник катализатора восстанавливают в водородсодержащей атмосфере и получают частицы активного катализатора синтеза Фишера-Тропша. В резервуаре 14 для нанесения покрытия или подачи катализатора частицы катализатора смешивают с расплавленным твердым воском, например Sasol Fischer-Tropsch (H5), при массовом соотношении примерно 50:50 и при непрерывном перемешивании мешалкой с малыми
40 сдвиговыми усилиями во избежание слипания частиц катализатора и получают смесь. Твердый воск имеет температуру застывания (T_2) в интервале 95-103°C. Резервуар для нанесения покрытия или подачи катализатора 14 поддерживают при температуре выше (T_1), обычно примерно 135°C, с тем чтобы убедиться, что воск полностью расплавлен.

45 Воск Sasol Fischer-Tropsch H5 обычно обладает характеристиками или свойствами, приведенными в таблице 1.

Смесь частиц катализатора с расплавленным воском, приготовленную в резервуаре для нанесения покрытия или подачи катализатора 14, транспортируют по линии 16

через желоб 18 в разливочную машину 20. Обычно на линии 16 имеется регулирующий кран (не показан) для создания постоянного потока смеси, необходимого для работы машины. Резервуар для нанесения покрытия на катализатор или его подачи 14 обычно оборудован смесителем или мешалкой (не показаны), с тем чтобы частицы катализатора оставались в виде суспензии в расплавленном воске.

Как указано выше, охлаждающую баню в разливочной машине 20 поддерживают при температуре в предпочтительном интервале 50°C-60°C. Реальную температуру определяют обычными пробами или опытами, позволяющими обеспечить нужное заполнение формующих трубок смесью с последующим быстрым отверждением смеси и образованием отливки в каждой трубке. Таким образом, T₃ (температура, до которой охлаждают отливки) составляет 50°C-60°C.

Расплавленную смесь выливают на поверхность вращающегося стола разливочной машины 20. Цилиндрические формы зависят от вращающегося стола. Расплавленную смесь защищают от окисления атмосферой азота. Смесь под действием силы тяжести заполняет формы. Формы погружают в охлаждающую баню до уровня смеси в формах, т.е. охлаждающая баня доходит до верхнего края форм. Оставшуюся на столе избыточную смесь («корку») удаляют скребком (не показан), которым осторожно снимают корку с поверхности вращающегося стола. При этом корка растрескивается или ломается на куски. Если куски корки слишком велики, их можно разломать на более мелкие куски любым известным способом. После этого куски корки можно вернуть в резервуар для нанесения покрытия или подачи катализатора 14 либо выгрузить вместе со свечками.

Твердые цилиндрические отливки или свечки, образовавшиеся в формующих цилиндрах, вынимают с помощью гидравлических поршней, собирают и транспортируют конвейером 24, необязательно вместе с ломаными кусками корки, на стадию упаковки 26, где их укладывают (сваливают) в объемные упаковывающие контейнеры в виде любых барабанов или объемных сумок (не показаны). Барабаны или объемные мешки (которые предпочтительно снабжены решетками) обычно устанавливают на поддоны (не показаны), которые вмещают обычно четыре барабана или один объемный мешок. Поддон с пустыми упаковочными контейнерами транспортируют к месту упаковки 26, которое оборудовано вращающейся секцией, которая позволяет отдельно заполнить каждый барабан на поддоне, не изменяя положение желоба (не показан), через который проходят отливки и необязательно ломаные куски корки. Предполагается, что линия упаковки включает по меньшей мере два поддона перед пунктом загрузки и по меньшей мере два поддона после него, что обеспечивает равномерность операций загрузки.

Свечки обычно представляют собой твердые цилиндры с диаметром примерно 16 мм и длиной примерно 105 мм и таким образом характеризуются отношением поверхности (м²) к объему (м³) примерно 270:1.

Согласно данному изобретению, можно использовать разливочную машину и применять объемную транспортировку катализатора в виде свечей от места производства к месту применения в мешках или барабанах.

Вместо этого, однако, для производства и работы с активным катализатором синтеза Фишера-Тропша можно использовать установку согласно второму варианту изобретения, часть которой показана на фигурах 2 и 3.

На фигурах 2 и 3 части, аналогичные указанным на фигуре 1, обозначены теми же номерами.

На фигурах 2 и 3 ссылка 50 обозначает установку для получения и обработки активного катализатора Фишера-Тропша.

В установке 50 резервуар для нанесения покрытия или подачи катализатора 14 оборудован якорной мешалкой 54 и предназначен для подачи смеси или суспензии частиц активного катализатора синтеза Фишера-Тропша в расплавленном воске Фишера-Тропша в разливочную машину 20 с заданной скоростью потока и температурой смеси обычно 135°C. Это достигается с помощью нагревающих змеевиков (не показаны) для нагревания смеси катализатор/воск, а также линии подачи азота 56 для создания азотной атмосферы внутри сосуда, с тем чтобы поддерживать инертную атмосферу внутри сосуда 14. Мешалка 54 может быть медленно вращающейся якорной мешалкой, которая препятствует разрушению частиц катализатора и образованию неперемешиваемой зоны на дне сосуда 14.

На практике смесь катализатор/воск проходит из сосуда 14 в разливочную машину 20 по трубе 16, на которой имеется расходомер (не показан) и регулирующий клапан (не показан).

Разливочная машина 20 имеет вертикальное цилиндрическое основание 60, на котором укреплен стол 64, свободно вращающийся по оси 62. Стол 64 имеет верхние и нижние плоскости 66, 68 соответственно, а также непрерывную периферическую внешнюю плоскость 70, которая закрывает периферические ребра плоскостей 66, 68. Вращающийся стол 64 разделен на шесть секций, как более ясно показано на фигуре 3. Таким образом, каждая секция стола включает верхнюю плоскость 66, нижнюю плоскость 68 и необязательно верхнюю плоскость 70, а также необязательно боковые плоскости, которые таким образом также служат для разделения соседних секций стола друг от друга. В тех вариантах, где используют боковые плоскости 72, предпочтительно, чтобы они не выступали над верхней плоскостью 66. Таким образом, охлаждающая баня 74 ограничена каждой секцией стола и плоскостями 66, 68, 70 и 72. На каждой секции вращающегося стола 64 находится множество цилиндрических формующих трубок 76, направленных к внешней периферии стола. На фигуре 3 показано, что формующие трубки расположены тремя радиально направленными рядами с шестью секциями в каждом. В альтернативном варианте (не показан) формующие трубки в каждой из шести секций можно расположить в прямоугольной конфигурации.

Стол 64 вращается гидравлическим двигателем 78, укрепленным на основании 60, и ведущими шестернями 80, 82, как показано на фигуре 2.

По трубе 16 подают смесь частиц катализатора/расплавленного воска в зону подачи 84, расположенную рядом с зоной выгрузки 86. За время между подачей в разливочную машину и ее разгрузкой стол поворачивается на 300 градусов в направлении стрелки 83, как показано на фигуре 3. В зоне разгрузки 86 сформованные в формах 76 отливки или свечи выгружают с помощью поршневого выталкивателя, обозначенного цифрой 90. Более конкретно, каждая цилиндрическая формующая трубка или форма снабжена на дне гидравлическим поршнем для выталкивания оттуда твердых цилиндрических отливок. Таким образом, поршневой выталкиватель 90 вытесняет сформованные в формах 76 свечи.

Установка 50 также включает конвейер 94 для приема извлеченных отливок и необязательно Z-образный ковшовый элеватор 96 для переноса отливок из установки 50 в бункер 98, составляющий часть стадии упаковки 26 (см. фигуру 1). В альтернативном варианте бункер 98 заменяют на элеватор (не показан) для приема отливок и размещения их в барабанах или т.п.

На практике смесь гранул катализатора/расплавленного воска вводят в формующие трубки 76 на вращающемся столе 64 в зоне подачи 84. Смесь в постоянном потоке выливают на поверхность вращающегося стола. Температуру поверхности стола, т.е.

верхней плоскости 66 в каждой секции, устанавливаются такой, чтобы суспензия полностью заполнила формирующие трубки 76. Избыток суспензии, оставшейся на столе, после отверждения образует корку. За то время, когда стол 64 поворачивается на 300° шагами по 60°, т.е. формирующие трубки 76 оказываются в месте выгрузки или в зоне 86, воск в смеси затвердевает (благодаря охлаждению охлаждающей водой в охлаждающих банях и тому факту, что формы погружены в охлаждающую воду до уровня смеси в формах, т.е. почти до верхнего края формы) и в результате в трубках 76 образуются отливки. Эти отливки выталкиваются из трубок 76 в зоне 86 с помощью поршней. В результате движения стола 64 и помощи рычага выталкивателя (не показан), помещенного над столом, отливки направляются на конвейер 94. Поток отливок, поступающий на конвейер 94, необязательно объединяется с кусками корки, которая образуется на плоскости 66 стола 64 и которую ломают на куски до зоны выгрузки 86. Таким образом, куски корки можно удалить вместе с отливками или отдельно. Если куски корки удаляют отдельно, то это делают в зоне 85 перед зоной 86 (см. фигуру 3).

Разливочная машина соединена с двумя теплообменниками (не показаны) для регулирования температуры охлаждающей воды в охлаждающей бане 74 на секциях стола.

Важно, что в целом стадия приготовления катализатора или производственная установка 12 ограничена в объеме и нанесение воска на частицы катализатора обычно приходится проводить в небольших количествах. Заявитель установил, что описанная выше стандартная разливочная машина компактна и легко вписывается в существующие установки по производству катализаторов, т.к. занимает площадь примерно 2 м × 2 м. Такие разливочные машины также сравнительно мобильны и, следовательно, их легко перемещать. Кроме того, возможность изготавливать отливки в разливочной машине имеет другие преимущества (по сравнению с получением отливок в барабанах, как описано выше), т.к. разливочная машина имеет высокую производительность благодаря малому времени охлаждения небольших отливок, причем также надо иметь в виду, что отливки охлаждаются водой, а не воздухом, как в случае традиционного получения отливок в барабанах. Использование форм также позволяет по меньшей мере частично погружать отливки в воду, что сокращает время охлаждения, особенно по сравнению с охлаждающими аппаратами, описанными в патенте США 7179766. Кроме того, формы ограничивают или предотвращают непосредственный контакт отливок с охлаждающей жидкостью; такой непосредственный контакт мог бы иметь отрицательное влияние, например, на каталитическую активность частиц катализатора, не полностью покрытых воском. Из-за малого времени охлаждения активный катализатор более равномерно распределяется в отливках.

Важно, что в способе и установке по настоящему изобретению системы катализатор/восковая матрица поступают к месту использования, т.е. в реактор синтеза Фишера-Тропша, в виде малых отливок или свечек, а не крупных блоков в барабанах. Такие барабаны обычно имеют объем 200 л, и поэтому твердые блоки, получаемые ранее в таких барабанах, характеризуются соотношением поверхности и объема примерно 10:1.

Кроме того, заявитель полагает, что активный катализатор синтеза Фишера-Тропша будет достаточно активным.

Можно полагать, что поддержание высокой активности катализатора в способе по настоящему изобретению обусловлено следующими факторами: (i) минимальное нарушение частиц катализатора в способе 10 и (ii) получение катализатора в виде равномерного свободно текущего потока.

Кроме того, полагают, что использование свечек с описанными выше размерами имеет другие преимущества. Например, даже весьма небольшие нарушения углеводородной матрицы с внедренными частицами катализатора создают проблемы работы и/или неэффективной защиты частиц катализатора, которые могут привести к окислению частиц катализатора на внешней поверхности этих нарушенных матриц, причем надо иметь в виду также, что чем меньше размер таких нарушений, тем большая доля частиц катализатора (относительно общего числа частиц катализатора в артефакте) будет находиться на внешней поверхности нарушенной матрицы.

Способ и установка по настоящему изобретению представляет жизнеспособное техническое решение для безопасной и экономной работы, транспортировки и загрузки в реактор активных катализаторов синтеза Фишера-Тропша без риска изменения свойств катализатора.

ПРИМЕР 1 (Сравнительный)

Приготовления катализатора 1

Катализатор синтеза Фишера-Тропша («СФТ») 30 г Co/0.075 г Pt/100 г (1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150) в фазе суспензии приготовили с использованием частиц модифицированного предварительно сформованного носителя 1.5 г Si/100 г Puralox SCCa 2/150 (торговая марка) путем пропитки водной суспензией и сушки с последующим прокаливанием в кипящем слое, как описано в патентах США 5733839, США 6638889 и США 6455462, которые включены здесь ссылкой. Puralox SCCa 2/150 представляет собой частицы чистого предварительно сформованного носителя катализатора гамма-оксида алюминия, приготовленного прокаливанием бемита. Однако в этом случае носитель модифицировали во время приготовления до состава 1.5 г Si/100 г носителя. Эта методика описана в патенте США 6638889. Прокаленный предшественник катализатора восстановили водородом при 425°C, как описано в патенте США 10480778.

Нанесение воска/формование

Восстановленному катализатору дали остыть до примерно 140°C, вытеснили водород азотом и в резервуаре для нанесения покрытия выгрузили в расплавленный воск Фишера-Тропша под защитой атмосферы азота. Смесь воск/катализатор поместили в 200 л барабаны для отверждения.

ПРИМЕР 2 (согласно данному изобретению)

Кобальтовый катализатор СФТ приготовили по той же методике, как в примере 1, за исключением стадии формования.

Цилиндрические отливки приготовили следующим образом:

2.5 кг смеси воск/катализатор при температуре примерно 140°C загрузили в формы машины для изготовления свечей с ручным управлением, в которой водяное охлаждение поддерживали на уровне примерно 50°C. Отверждение свечей продолжалось примерно 10 мин, после чего их выгрузили с помощью гидравлических выталкивателей. Получили примерно 100 свечей диаметром 2 см и объемом 30 мл каждая. Избыток смеси воск/катализатор в виде корки на поверхности стола осторожно удалили скребком до активации выталкивателя и выгрузки свечей.

ПРИМЕР 3

Образцы катализаторов из примеров 1 и 2 протестировали на активность в синтезе Фишера-Тропша. Активность кобальтового катализатора в синтезе Фишера-Тропша тестировали при следующих условиях:

Температура реактора:	230°C
Давление в реакторе:	17 бар
Загрузка катализатора:	~15 г

Объемная скорость:	5000 мл _н /г кат/ч
Конверсия синтез-газа (%):	60
Соотношение H ₂ :CO на входе:	1.6:1
Аргон - внутренний стандарт:	12 об. %

5 Результаты приведены в таблице 2 и, как можно видеть, катализаторы 1 и 2 одинаково активны в реальном синтезе Фишера-Тропша.

Таблица 2		
	Катализатор примера 1 (сравнительного) Катализатор 1	Катализатор примера 2 (согласно изобретению) Катализатор 2
10 Опыт	BD072	107 К
Скорость синтеза ФТ (моль превращенного СО/г кат/с	1.31×10^{-5}	1.37×10^{-5}
СН ₄ (%)	5.0	5.1
15 СО ₂ (%)	1.9	1.6

15 Анализ распределения частиц по размерам (РЧР) на катализаторах 1 и 2 приведен в таблице 3 и можно сделать вывод, что РЧР на обоих катализаторах 1 и 2 весьма близко.

Таблица 3		
	Катализатор примера 1 (сравнительного)	Катализатор примера 2 (согласно изобретению)
20 Фракция менее 50 мкм (об.%)	1.8	1.6

Таким образом, можно заключить, что способ обработки и формования предлагаемого катализатора является способом, который:

- 25 (i) использует оборудование, занимающее малую площадь,
(ii) легко осуществим,
(iii) приводит к таким формам катализатора/воска, с которыми удобно работать, и не оказывает негативного влияния на активность в СФТ или анализ РЧР.

30 Формула изобретения

1. Способ обработки активного катализатора, который включает загрузку смеси частиц активного катализатора в виде активного катализатора Фишера-Тропша, содержащего предшественник катализатора, который был подвергнут стадии активации, который содержит носитель катализатора и соединение кобальта, и расплавленного воска, который находится при температуре T₁ и который застывает при более низкой температуре T₂, которая составляет между 70°C и 140°C, где T₂<T₁, в множество форм;

по меньшей мере частичное погружение форм в охлаждающую жидкость для охлаждения органического вещества до температуры T₃, где T₃≤T₂, с получением отливок в виде свечей с объемом менее 140 мл, но более 2 мл каждая, содержащих матрицу органического вещества, в которой диспергированы частицы активного катализатора, так что частицы катализатора покрыты воском;

извлечение отливок из форм; и

45 причем загрузку смеси в формы, погружение форм в охлаждающую жидкость и извлечение отливок из форм проводят в разливочной машине.

2. Способ по п.1, в котором смесь загружают в формы, в то время как формы уже были погружены в охлаждающую жидкость.

3. Способ по п.1, в котором формы погружают в охлаждающую жидкость по меньшей

мере примерно до уровня смеси в формах, с тем чтобы достичь быстрого охлаждения расплавленного воска до T_3 .

4. Способ по п.3, в котором охлаждение воска от T_1 до T_3 происходит в течение времени t , где $t \leq 10$ минут.

5. Способ по п.3, в котором охлаждающей жидкостью является вода.

6. Способ по п.3, в котором у каждой из отдельных отливок соотношение площади поверхности (в m^2) к объему (в m^3) составляет по меньшей мере 100:1.

7. Способ по п.3, в котором отливки имеют длину примерно 3-20 см и диаметр по меньшей мере 0,7 см каждая.

8. Способ по п.3, в котором температура охлаждающей жидкости задается температурой застывания T_2 воска и в котором температуру охлаждающей жидкости поддерживают на уровне 15-25°C.

9. Способ по п.3, который включает поддержание температуры охлаждающей жидкости на уровне выше 25°C, но ниже T_2 .

10. Способ по п.9, в котором температура застывания воска составляет 80-120°C, температуру охлаждающей жидкости поддерживают на уровне 30-70°C и температура T_3 также составляет 30-70°C.

11. Способ по п.1, в котором воск представляет собой синтетический твердый воск Фишера-Тропша.

12. Способ по п.11, в котором $40^\circ C \leq T_3 \leq 60^\circ C$.

13. Способ по п.11, в котором воск находится при температуре выше 135°C.

14. Способ по п.1, в котором массовое соотношение в смеси частиц катализатора и воска составляет от 20:80 до 80:20.

15. Способ по п.1, который включает формирование смеси частиц активного катализатора и расплавленного воска путем примешивания частиц активного катализатора к расплавленному воску с помощью мешалки с низкими сдвиговыми усилиями.

16. Установка для приготовления и обработки активного катализатора, которая включает

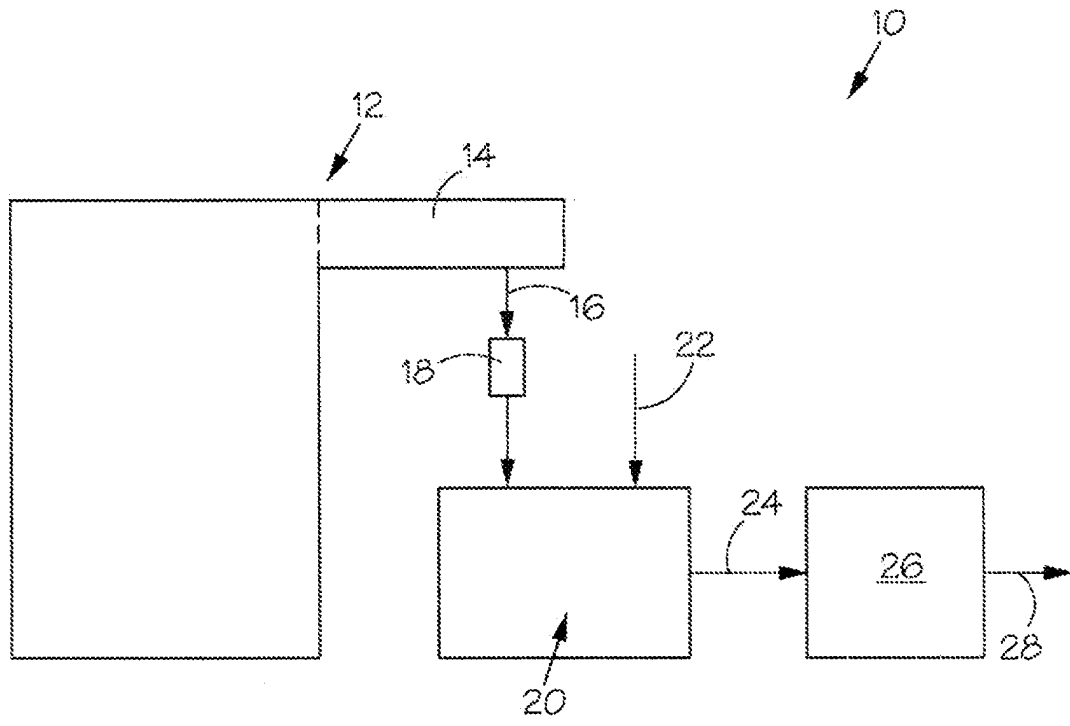
оборудование для приготовления или регенерации катализатора, включая резервуар для нанесения покрытия на катализатор;

транспортное средство для переноса смеси частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества из резервуара для нанесения покрытия на катализатор;

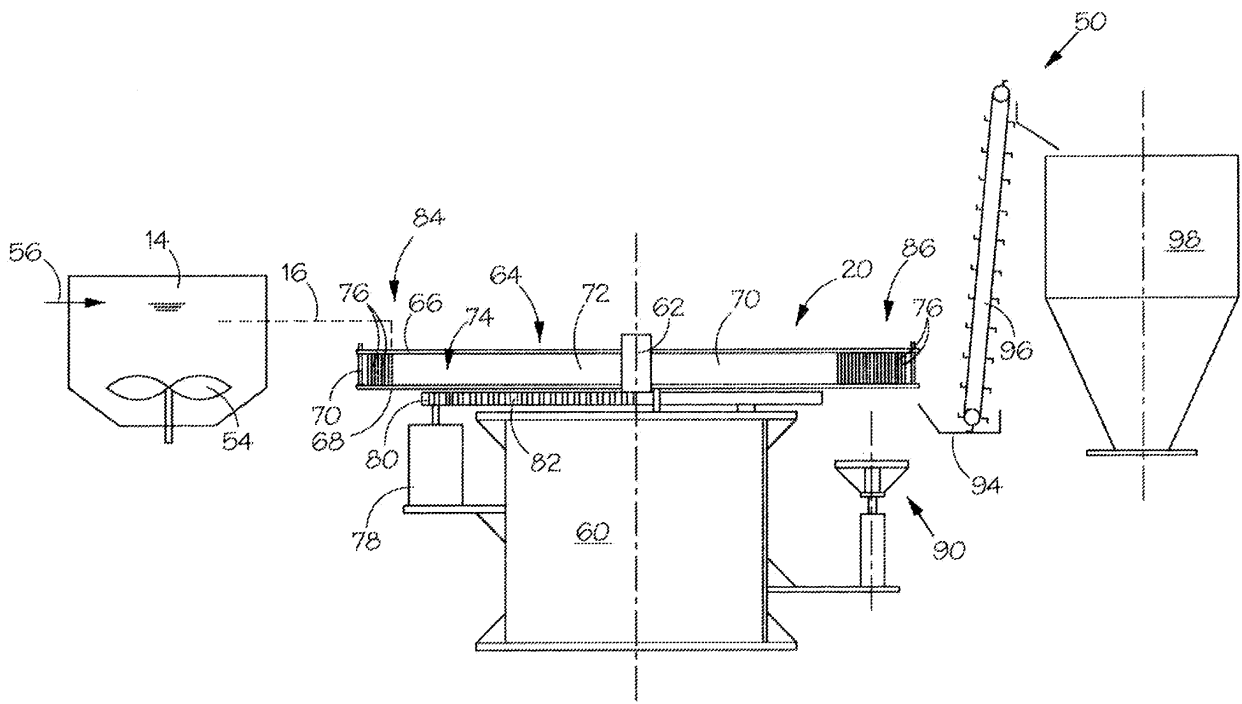
разливочную машину для получения отливок в виде свечей, которая включает множество форм, в которые транспортное средство может выгрузить смесь частиц активного катализатора и расплавленного органического вещества, и охлаждающую баню, приспособленную для того, чтобы вмещать охлаждающую жидкость, в которую можно погрузить формы по меньшей мере частично.

17. Установка по п.16, в которой транспортное средство включает трубу, ведущую от резервуара для нанесения покрытия на катализатор, с выпускным желобом на свободном конце трубы.

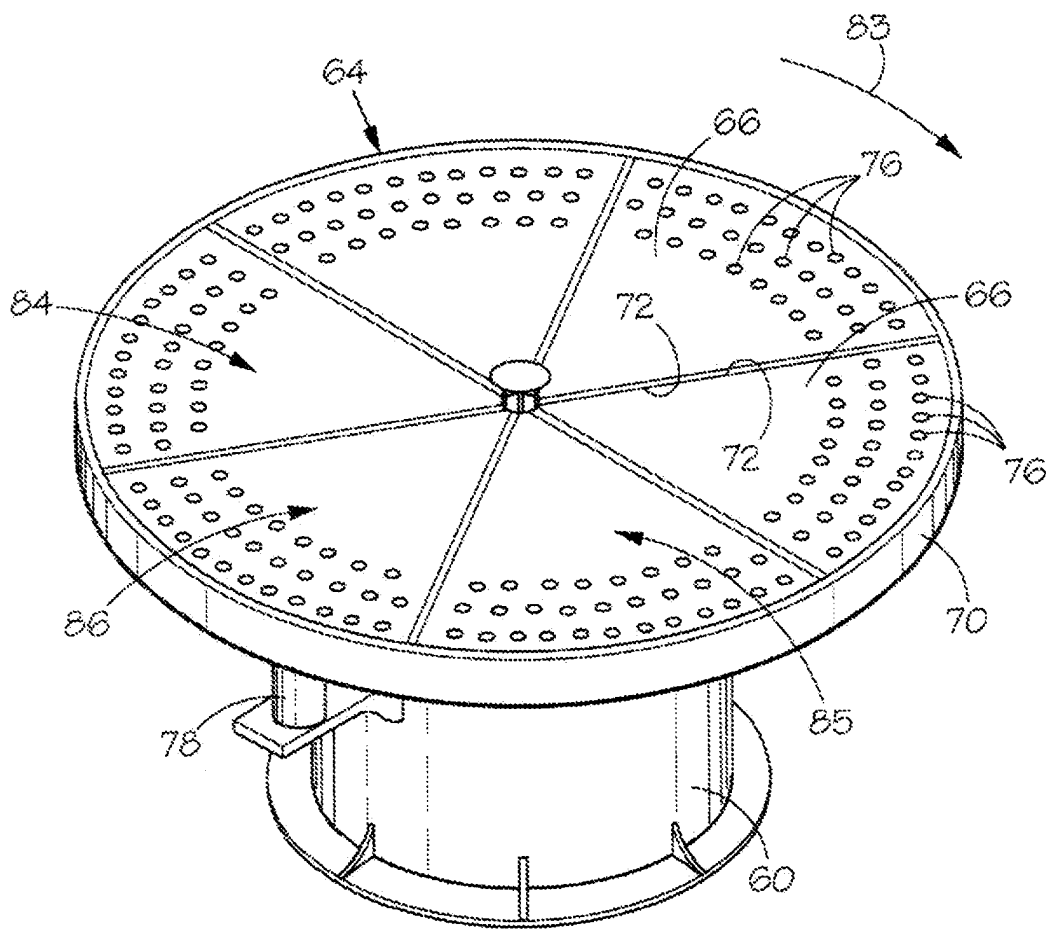
18. Установка по п.16, которая включает конвейер для переноса из разливочной машины отливок, содержащих частицы активного катализатора, внедренные в матрицу органического вещества.



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3