

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034262**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.22

(51) Int. Cl. **C10G 2/00** (2006.01)
B01J 38/10 (2006.01)
B01J 38/12 (2006.01)

(21) Номер заявки
201791087

(22) Дата подачи заявки
2015.10.26

(54) СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША

(31) 2014/08551

(56) US-B1-6458857
US-A1-2013210939
US-A1-2004259963

(32) 2014.11.20

(33) ZA

(43) 2018.01.31

(86) PCT/ZA2015/050016

(87) WO 2016/081956 2016.05.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САСОЛ ТЭХНОЛОДЖИ
ПРОПРИЭТЭРИ ЛИМИТЭД (ZA)**

(72) Изобретатель:
**Волш Ричард Нил, Гауш Жан Луи
(ZA), Жубер Эндри Вилэльмус, Ван
Вик Альбертус Мариц, Вильджоэн
Йоханнес Хеннинг, Краузе Марсель
Жюрген (QA)**

(74) Представитель:
**Карпенко О.Ю., Лыу Т.Н., Угрюмов
В.М., Дементьев В.Н., Глухарёва
А.О., Клюкин В.А., Строкова О.В.,
Христофоров А.А. (RU)**

(57) Способ (10) синтеза продуктов (20) Фишера-Тропша предусматривает подачу синтез-газа (30) в реактор (16) синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, содержащий катализатор синтеза Фишера-Тропша в подвижном слое катализатора, и каталитическое превращение по меньшей мере части синтез-газа (30) в подвижном слое катализатора в продукты (20) Фишера-Тропша. Продукты (20) Фишера-Тропша отводят из реактора (16) синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем. Способ (10) также предусматривает, когда реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем (16) находится в рабочем режиме, извлечение части (50) катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора (16) синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, добавление реактивированного катализатора (57, 58) синтеза Фишера-Тропша в реактор (16) синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем и добавление свежего катализатора (60, 58) синтеза Фишера-Тропша в дополнение к реактивированному катализатору (57, 58) в реактор (16) синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

034262 B1

034262 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к синтезу Фишера-Тропша. В частности, изобретение относится к способу синтеза продуктов Фишера-Тропша.

Предшествующий уровень техники изобретения

При осуществлении синтеза Фишера-Тропша синтез-газ, содержащий монооксид углерода и водород, превращается главным образом в углеводороды и воду на гетерогенном катализаторе. Хотя различные металлы, как известно, катализируют реакции синтеза Фишера-Тропша, только катализаторы, содержащие железо (Fe) или кобальт (Co), нашли на данный момент широкое применение в промышленности.

Синтез Фишера-Тропша можно использовать в различных реакторах, как обсуждалось, например, в книге под названием "Fischer-Tropsch Technology", Dry and Steynberg (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 152, October 2004 (Elsevier). Реакторы можно в широком смысле разделить на две группы, а именно реакторы с неподвижным слоем катализатора и реакторы с подвижным слоем катализатора. В реакторах с неподвижным слоем слой катализатора обычно находится в одном положении. Примеры реакторов с неподвижным слоем включают многотрубчатые реакторы с неподвижным слоем и микроканальные реакторы. В реакторах с подвижным слоем частицы катализатора свободно перемещаются внутри реактора. Примеры реакторов с подвижным слоем включают реакторы с двухфазным псевдооживленным слоем и реакторы с трехфазным псевдооживленным слоем.

Катализаторы Фишера-Тропша дезактивируются при условиях синтеза (т.е. условиях повышенных температур и давлений) по различным причинам, включая, например, из-за отравления азот- или серосодержащими соединениями, присутствующими в синтез-газе, спекания кристаллитов металлов в самом катализаторе и отложения кокса на активных сайтах катализатора. Вода является побочным продуктом реакции Фишера-Тропша и, как хорошо известно, способствует дезактивации катализатора. Скорость дезактивации катализатора зависит как от самого катализатора, например состава катализатора, способа получения и пр., так и технологических условий, при которых он работает и которым подвергается, например уровня или концентрации ядов в сырьевом синтез-газе, рабочей температуры реактора, парциальных давлений реагентов, степени превращения и пр.

Некоторые механизмы дезактивации катализаторов легко обратимы, например, путем подвергания катализатора обработке, включающей контакт катализатора с восстановительным газом, таким как водородсодержащий газ. Другие механизмы дезактивации можно обратить только при более жесткой обработке, например при процессах обработки, включающих множество стадий, которые будут обычно включать стадии снижения содержания воска в катализаторе (например, путем осаждения катализатора из суспензии катализатора (т.е. содержащей катализатор суспензии) с последующей промывкой растворителем или обработкой водородом), воздействия на катализатор кислородсодержащего газа, помимо прочего, для выжигания или окисления углеродистых отложений на катализаторе и, наконец, стадию восстановления, на которой катализатор активируют для использования в синтезе Фишера-Тропша, например путем восстановления водородсодержащим газом.

Поскольку восстановительная обработка водородом способна обращать только ограниченное число механизмов дезактивации катализаторов, она обычно менее эффективна при восстановлении активности катализатора, чем окислительная регенерация, особенно для катализаторов, дольше находящихся в эксплуатации. С течением времени из-за накопления факторов дезактивации, которые являются необратимыми при помощи восстановительной обработки, катализатор будет становиться все менее и менее активным и, наконец, негодным для дальнейшего использования, если применяют реактивацию только путем восстановительной обработки. С другой стороны, регенерационная (окислительная) обработка обычно более агрессивная, чем восстановительная обработка (например, при помощи восстановления водородом), поскольку при ней катализатор подвергается намного более высоким температурам, часто в присутствии пара, образующегося на стадии окисления.

Помимо прочего, гидротермические условия, которым подвергается катализатор при регенерации, могут приводить к физическому износу катализатора со временем, часто ограничивая число регенераций, которым катализатор целесообразно подвергать. Например, когда катализатор подвергают увеличенному числу реаквационных обработок, реактивация становится все более неэффективной при восстановлении рабочих характеристик катализатора. Это происходит главным образом из-за совокупных отрицательных эффектов множества реаквационных обработок на целостность и активность катализатора. Например, в Shell сообщали, что общий срок службы их промышленного катализатора синтеза Фишера-Тропша для неподвижного слоя можно продлевать до пяти лет путем выполнения ежегодной регенерации (A. Hoek, L.B.J.M. Kersten, "The Shell Middle Distillate Synthesis Process: technology, products and perspective", Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 147 (Nat. Gas. Conv. VII), pp. 25-28). Отсюда следует, что катализатор синтеза Фишера-Тропша для неподвижного слоя компании Shell можно подвергать четырем циклам регенерации перед тем, как он станет непригодным для дальнейшего использования, после чего в реактор синтеза Фишера-Тропша с неподвижным слоем необходимо загружать свежую порцию катализатора для того, чтобы можно было начать новый производственный цикл.

Когда процесс синтеза Фишера-Тропша проводят в реакторе с неподвижным слоем, не всегда удобно удалять катализатор из реактора с целями реактивации. Процесс реактивации для восстановления не-

которой части или всей потерянной активности катализатора, таким образом, часто предпочтительно проводить *in situ*. Недостатком реактивации *in situ* является то, что работа процесса синтеза Фишера-Тропша должна приостанавливаться или прекращаться перед тем, как реактивацию можно проводить, т.е. реактивацию проводят в отключенном реакторе. В зависимости от процесса реактивации он может приводить к длительному прекращению работы синтеза Фишера-Тропша. Например, задержки могут быть вызваны нагреванием или охлаждением слоя катализатора во время или между стадиями процесса реактивации или продувкой реактора синтеза Фишера-Тропша, чтобы избежать вероятности образования взрывоопасных газовых смесей в случае, когда окислительная стадия применяется в процессе реактивации. Обычно полная загрузка катализатора реактивируется при процессе реактивации в отключенном реакторе *in situ*, подразумевая, что все частицы катализатора в реакторе синтеза Фишера-Тропша будут подвергаться равному числу реаквационных обработок.

Реакторы с подвижным слоем имеют преимущество, заключающееся в том, что катализатор можно обычно извлекать или добавлять при нормальной работе без значительного влияния на реакции синтеза Фишера-Тропша. Это дает оператору возможность извлекать часть загрузки катализатора из реактора Фишера-Тропша, подвергать его реаквационной обработке для восстановления некоторой части или всей активности катализатора и возвращать реактивированный катализатор в реактор Фишера-Тропша для дальнейшего использования, в то же время поддерживать реактор Фишера-Тропша в рабочем режиме. Различные способы извлечения и реаквации катализатора синтеза Фишера-Тропша в рабочем режиме предлагались в данной области техники.

В документе US 5260239 раскрыто устройство реактора, которое обеспечивает непрерывную циркуляцию суспензии катализатора между суспензионным реактором синтеза Фишера-Тропша и суспензионным реактором восстановления водородом, используя систему вертикальных труб. Суспензию катализатора, содержащую частично дезактивированный катализатор, подают под действием силы тяжести из реактора синтеза Фишера-Тропша в емкость восстановления, где он подвергается действию водорода для восстановления некоторой части потерянной активности, в то время как суспензию, содержащую восстановленный катализатор, циркулируют назад в реактор синтеза Фишера-Тропша.

В документе US 6900151 раскрыт суспензионный процесс синтеза Фишера-Тропша, который включает регенерацию катализатора. Суспензию, содержащую катализатор, извлекают из реактора синтеза Фишера-Тропша и регенерируют посредством окислительной обработки, оставляя активные металлы в оксидной фазе. Суспензионный реактор синтеза Фишера-Тропша, который снабжен средствами восстановления водородом *in situ*, принимает катализатор в невосстановленной (окисленной) форме, после чего его восстанавливают *in situ* до металлического состояния путем контакта с водородом.

В документе US 6900151 обработка дезактивированного катализатора только при помощи восстановительного газа для увеличения его активности обычно называется восстановлением, тогда как обработка, включающая, по меньшей мере, окислительную стадию, называется регенерацией. Из оценки уровня техники будет очевидно, что в других случаях регенерация может относиться к любой обработке дезактивированного катализатора для восстановления некоторой части или всей его активности. Точное определение соответствующих технических терминов важно для правильного понимания изобретения.

Здесь и далее в настоящем описании: (i) выражение "реаквация" следует понимать как означающее любой способ обработки частично дезактивированного катализатора для восстановления, по меньшей мере, некоторой части его потерянной активности и, таким образом, включает "регенерацию" и "восстановление", так что реактивированный катализатор может быть регенерированным катализатором, или восстановленным катализатором, или катализатором, который был как регенерирован, так и восстановлен; (ii) выражение "восстановление" следует понимать как означающее обработку дезактивированного катализатора путем контакта с восстанавливающим средством, например путем контакта с водородсодержащим газом, но без контакта с окисляющим средством, для восстановления, по меньшей мере, некоторой части его потерянной активности; и (iii) выражение "регенерация" следует понимать как означающее обработку дезактивированного катализатора путем контакта с окисляющим средством, например кислородсодержащим газом, по меньшей мере на одной стадии реаквационной обработки для восстановления, по меньшей мере, некоторой части его потерянной активности.

Кроме того, выражение "свежий катализатор" следует понимать как означающее недавно изготовленный или никогда прежде не использовавшийся катализатор, т.е. катализатор, который никогда прежде не использовался для получения продуктов синтеза Фишера-Тропша при условиях синтеза, тогда как выражение "реактивированный катализатор" следует понимать как означающее использованный катализатор, который подвергали реаквации.

В документе WO 2001/036352 раскрыт процесс синтеза Фишера-Тропша, в котором катализатор регенерируют посредством обработки паром. Документ WO 2001/036352 также сообщает о циркуляции катализатора между процессом синтеза Фишера-Тропша и процессом регенерации на постоянной основе.

В документе US 6201030 описан суспензионный реактор Фишера-Тропша с двумя регенераторами. В способах документа US 6201030 дезактивированный катализатор выгружают в один регенератор, тогда как регенерированный катализатор возвращают в суспензионный реактор Фишера-Тропша из другого регенератора.

В документе US 2005/0124706 раскрыт способ циркуляции партий катализатора между суспензионным реактором Фишера-Тропша и процессом регенерации путем применения к катализатору условия переменного давления.

В документе US 2010/0240777 раскрыт суспензионный способ синтеза Фишера-Тропша, в котором активность дезактивированного катализатора восстанавливают путем подвергания катализатора обработке водородом. Воздействие водородом на катализатор проводят или внутри реактора синтеза, или во внешнем циркуляционном потоке суспензии катализатора. В документе US 2010/0240777 сообщается о контакте с водородом для "регенерации" катализатора, но поскольку это приводит только к воздействию на катализатор восстанавливающего газа, это скорее является восстановлением с точки зрения определенной терминологии в настоящей заявке.

Как в документе WO 2003/064356, так и в документе WO 2003/064034 описано удаление суспензии, содержащей дезактивированный катализатор, из суспензионного реактора, подвергание его регенерации и возврат катализатора в реактор. Предусматривается удаление мелкодисперсных частиц из извлеченной суспензии. Предпочтительно удаление мелкодисперсных частиц проводят как часть процесса регенерации. Мелкодисперсные частицы катализатора нежелательны для работы суспензионного реактора, поскольку они могут приводить к эксплуатационным проблемам. Таким образом, как в документе WO 2003/064356, так и в документе WO 2003/064034 сообщается, что процедуру регенерации можно также предпочтительно использовать для снижения числа нежелательных мелкодисперсных частиц внутри суспензионного реактора синтеза Фишера-Тропша.

В документе WO 2012/022942 также описан суспензионный процесс синтеза Фишера-Тропша, в котором порции суспензии, содержащей дезактивированный катализатор, удаляют из реактора синтеза Фишера-Тропша и подвергают регенерации. Предпочтительно нежелательные мелкодисперсные частицы катализатора удаляют из регенерированного катализатора перед его загрузкой обратно в реактор синтеза Фишера-Тропша для уменьшения отрицательного влияния мелкодисперсных частиц на работу суспензионного реактора.

В документе WO 2012/056346 раскрыт способ работы процесса для каталитического превращения одного или нескольких реагентов в один или несколько продуктов, используя реактор с псевдооживленным слоем (например, реактор с трехфазным псевдооживленным слоем), содержащий катализатор (например, катализатор синтеза Фишера-Тропша), который дезактивируется с течением времени. Способ предусматривает добавление катализатора, который способен увеличивать скорость конверсии одного или нескольких реагентов, в реактор и снижение рабочей температуры реактора для противодействия, по меньшей мере, в некоторой степени влиянию добавленного катализатора на скорость конверсии одного или нескольких реагентов.

Таким образом, в данной области техники известны способы удаления катализатора из реактора синтеза Фишера-Тропша, подвергания удаленного катализатора обработке для восстановления некоторой части или всей его активности и возвращения реактивированного катализатора в реактор синтеза Фишера-Тропша. Кроме того, в данной области сообщается, что стадию реактивации также удобно использовать для удаления нежелательных мелкодисперсных частиц катализатора, образованных или в процессе синтеза Фишера-Тропша, или в самом процессе реактивации, из суспензионного реактора.

В реакторе с подвижным слоем, таком как реактор синтеза Фишера-Тропша в виде барботажной колонны с трехфазным псевдооживленным слоем, частицы катализатора могут перемещаться свободно и являются, по существу, хорошо перемешанными. Из этого следует, что частицы катализатора, извлеченные из такого реактора синтеза Фишера-Тропша для реактивации, представляют собой случайный образец частиц катализатора, находящихся в нем. Таким образом, в реакторе синтеза Фишера-Тропша, в котором используют реактивацию катализатора при рабочем режиме реактора, распределение частиц катализатора с различной активностью будет присутствовать в зависимости от истории реактивации каждой частицы катализатора. Кроме того, распределение частиц катализатора, которые подвергались различному числу реаквационных обработок, будет происходить со временем, т.е. некоторые частицы катализатора могли подвергаться большому числу реаквационных обработок, тогда как другие частицы катализатора могли вообще не подвергаться реаквации. Это особенно важно, если реаквационная обработка включает регенерацию. Кроме того, работа реактора синтеза Фишера-Тропша будет все сильнее ухудшаться, когда часть загрузки катализатора внутри реактора синтеза Фишера-Тропша, который больше не является подходящим для реаквации при помощи реаквационной обработки, непрерывно увеличивается с течением времени. В конечном итоге это ухудшение работы реактора синтеза Фишера-Тропша будет приводить к необходимости удаления всей загрузки катализатора и повторного запуска со свежим катализатором. Это, в свою очередь, требует остановки работы установки и, таким образом, нежелательно. Предшествующий уровень техники не смог решить эти проблемы.

Будет предпочтительным способ синтеза продуктов Фишера-Тропша, в котором используют реаквацию катализатора и который обеспечивает длительную, стабильную работу реактора в рабочем режиме.

Краткое раскрытие изобретения

Согласно изобретению обеспечивается способ синтеза продуктов Фишера-Тропша, причем способ предусматривает подачу синтез-газа в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, содержа-

щий катализатор синтеза Фишера-Тропша в подвижном слое катализатора, каталитическое превращение по меньшей мере части синтез-газа в подвижном слое катализатора в продукты Фишера-Тропша и извлечение продуктов Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, причем способ дополнительно предусматривает, когда реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем находится в рабочем режиме: извлечение части катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем; добавление реактивированного катализатора синтеза Фишера-Тропша в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем и добавление свежего катализатора синтеза Фишера-Тропша, в дополнение к реактивированному катализатору, в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Под "рабочим режимом" понимают, что извлечение катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем или добавление в него не прерывает конверсию синтез-газа в продукты Фишера-Тропша.

Добавление катализатора в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем можно проводить согласно идеям документа WO 2012/056346.

Реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может представлять собой суспензионный реактор. Другими словами, подвижный слой катализатора может представлять собой трехфазный суспензионный слой частиц катализатора, суспендированных в среде суспензии. В частности, реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может представлять собой барботажную реакторную колонну с трехфазным псевдооживленным слоем, например реактор Sasol Slurry Phase Distillate (торговое наименование). В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может представлять собой реактор с двухфазным псевдооживленным слоем, например реактор Sasol Advanced Synthol (торговое наименование). Другими словами, подвижный слой катализатора может представлять собой двухфазный псевдооживленный слой частиц катализатора, оживаемый оживающей средой, например синтез-газом.

Катализатор синтеза Фишера-Тропша может представлять собой железный катализатор или кобальтовый катализатор. Предпочтительно катализатор синтеза Фишера-Тропша представляет собой кобальтовый катализатор. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор синтеза Фишера-Тропша является кобальтовым катализатором на носителе, более предпочтительно кобальтовым катализатором на носителе из оксида алюминия.

Железный катализатор может быть осажденным железным катализатором.

Реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может работать при рабочей температуре в диапазоне от приблизительно 200°C до приблизительно 370°C.

Если реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем представляет собой суспензионный реактор, в котором используют кобальтовый катализатор на носителе, рабочая температура реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может находиться в диапазоне от приблизительно 200°C до приблизительно 240°C.

Если реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем представляет собой суспензионный реактор, в котором используют железный катализатор, рабочая температура реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может находиться в диапазоне от приблизительно 220°C до приблизительно 280°C.

Если реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем представляет собой реактор с двухфазным псевдооживленным слоем, в котором используют железный катализатор, рабочая температура реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может находиться в диапазоне от приблизительно 300°C до приблизительно 370°C, предпочтительно в диапазоне от приблизительно 330°C до приблизительно 350°C.

Продукты Фишера-Тропша могут представлять собой углеводородные продукты в диапазоне от газообразных при нормальных условиях углеводородов до жидких и воскообразных углеводородов. Продукты Фишера-Тропша могут содержать воду. Кроме того, продукты Фишера-Тропша могут содержать кислородсодержащие соединения. Обычно продукты Фишера-Тропша являются комбинацией углеводородных продуктов, воды и кислородсодержащих соединений.

Извлеченный катализатор синтеза Фишера-Тропша может находиться в виде суспензии катализатора. Суспензия катализатора может содержать частицы катализатора и продукты Фишера-Тропша.

По меньшей мере часть извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша можно подвергать реаквационной обработке для получения при этом по меньшей мере части реактивированного катализатора синтеза Фишера-Тропша. Обычно реактивированный катализатор синтеза Фишера-Тропша возвращают в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, из которого его извлекали. Однако также можно использовать реактивированный катализатор синтеза Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, отличным от того, из которого его извлекали, например, при наличии установки реаквации катализатора, которая обслуживает ряд реакторов синтеза Фишера-Тропша.

Реаквационная обработка может содержать регенерацию. Регенерация может содержать, помимо прочего, стадию воздействия кислородом на извлеченный катализатор.

Регенерация может также содержать стадию восстановления. Стадия восстановления может включать воздействие водородом на извлеченный катализатор Фишера-Тропша после воздействия кислородом на извлеченный катализатор синтеза Фишера-Тропша.

Реактационная обработка может содержать восстановительную обработку. Восстановительная обработка может включать воздействие водородом на извлеченный катализатор синтеза Фишера-Тропша.

Если реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем представляет собой барботажную реакторную колонну с трехфазным псевдооживленным слоем, реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может иметь концентрацию катализатора синтеза Фишера-Тропша в диапазоне от приблизительно 5 об.% до приблизительно 50 об.%, предпочтительно в диапазоне от приблизительно 20 об.% до приблизительно 40 об.% общего объема катализатора и жидкости суспензии в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Извлечение при рабочем режиме реактора части катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем можно выполнять непрерывно или периодически.

Если извлечение при рабочем режиме реактора части катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем является непрерывным, часть катализатора синтеза Фишера-Тропша можно извлекать из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем со скоростью от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 5 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 0,5 мас.% до приблизительно 2 мас.%, например приблизительно 1 мас.%, загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в день.

Обычно загрузка катализатора Фишера-Тропша представляет массу катализатора Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Если извлечение при рабочем режиме реактора части катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем является периодическим, часть катализатора синтеза Фишера-Тропша, извлекаемая из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем за порцию, может быть в диапазоне от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 10 мас.%, предпочтительно от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 7 мас.%, например приблизительно 5 мас.%, загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Как указано выше в данном документе, регенерационная обработка обычно более агрессивная, чем восстановительная обработка, поскольку при ней катализатор подвергается намного более высоким температурам, часто в присутствии пара, образующегося на стадии окисления. Помимо прочего, гидротермические условия, которым подвергается катализатор при регенерации, приводят к физическому износу катализатора со временем, часто ограничивая число регенераций, которым катализатор целесообразно подвергать.

С другой стороны, восстановительная обработка способна обращать только ограниченное число механизмов дезактивации катализатора. С течением времени из-за накопления факторов дезактивации, которые являются необратимыми при помощи восстановления, катализатор будет становиться все менее и менее активным и, наконец, негодным для дальнейшего использования, если применяют реактивацию только путем восстановления.

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изобретения способ также предусматривает утилизацию по меньшей мере части извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Утилизация части извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша обеспечивает очистку катализатора синтеза Фишера-Тропша и совместно с добавлением свежего катализатора синтеза Фишера-Тропша в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем обеспечивает длительную стабильную работу. Поскольку нет известного авторам изобретения практического способа для разделения смеси катализатора синтеза Фишера-Тропша на основании его активности или рабочих характеристик, утилизированная часть катализатора синтеза Фишера-Тропша будет, по существу, представлять загрузку катализатора в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Однако разделение катализатора синтеза Фишера-Тропша на основании размера легко осуществляется. Способ может, таким образом, также предусматривать селективное удаление мелкодисперсных частиц катализатора из извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Утилизированную часть извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша можно подвергать процессу, в котором по меньшей мере часть металлов из него извлекают.

Утилизированная часть катализатора синтеза Фишера-Тропша может составлять в диапазоне от приблизительно 15 мас.% до приблизительно 60 мас.%, предпочтительно от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 55 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 50 мас.% извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша можно добавлять в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в массе, требуемой для поддержания желаемой производительности реактора синтеза Фишера-Тропша.

Производительность реактора можно определять любым способом, который подходит для требуемого способа. Например, производительность реактора синтеза Фишера-Тропша можно выражать как

массу произведенного углеводорода в единицу времени, как скорость конверсии CO в углеводороды в пересчете на массу или моли или подобным образом.

Свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша можно добавлять непрерывно или периодически в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Если свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша добавляют периодически в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, порции свежего катализатора Фишера-Тропша могут составлять от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 6 мас.%, предпочтительно от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 3 мас.%, загрузки катализатора Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Если свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша добавляют непрерывно в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша можно добавлять в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем со скоростью от приблизительно 0,02 мас.% до приблизительно 3 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 1,5 мас.%, например, приблизительно 1 мас.% загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в день.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша добавляют в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в массе, которую выбирают для соответствия массе утилизированной части извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша, добавленный в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, можно выбирать так, что загрузка катализатора синтеза Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем не превышает максимальную загрузку катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Если реактивационная обработка содержит регенерацию, реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может работать так, чтобы максимальное количество катализатора Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, которое подвергалось максимальному числу регенераций, было меньше чем приблизительно 10 мас.%, предпочтительно меньше чем приблизительно 5 мас.%, более предпочтительно меньше чем приблизительно 3 мас.%, например приблизительно 2,5 мас.%, загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Максимальное число регенерационных обработок зависит, помимо прочего, от самого катализатора, гидротермических условий, которым он подвергается при регенерации, и условий способа или синтеза, при которых он работает при эксплуатации. Обычно максимальное число циклов регенерации составляет приблизительно десять циклов, более типично приблизительно шесть циклов. В некоторых случаях максимальное число циклов регенерации может даже составлять приблизительно четыре цикла.

Максимальное количество катализатора Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, которое подвергалось максимальному числу регенераций, можно регулировать путем изменения относительных соотношений между извлеченным катализатором синтеза Фишера-Тропша, утилизированным катализатором Фишера-Тропша, регенерированным катализатором Фишера-Тропша, добавленным в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, и свежим катализатором синтеза Фишера-Тропша, добавленным в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем может работать так, что средняя активность катализатора синтеза Фишера-Тропша в реакторе синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем находится в диапазоне от приблизительно 25% до приблизительно 75%, предпочтительно от приблизительно 30% до приблизительно 60%, например по меньшей мере приблизительно 50%, исходной активности свежего катализатора синтеза Фишера-Тропша.

Реактивированный катализатор синтеза Фишера-Тропша можно добавлять в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем отдельно или смешанным со свежим катализатором синтеза Фишера-Тропша. Предпочтительно реактивированный катализатор синтеза Фишера-Тропша смешивают со свежим катализатором синтеза Фишера-Тропша перед добавлением в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Подробное раскрытие изобретения

Изобретение теперь будет описано в качестве примера со ссылкой на сопутствующие схематические графические материалы, на которых

фиг. 1 представляет собой схематическое изображение процесса, в котором используют способ синтеза продуктов Фишера-Тропша согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 - график процентного отношения реактивированного катализатора в зависимости от числа циклов регенерации; и

фиг. 3 - график процентного отношения извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша, который следует утилизировать (и компенсировать свежим катализатором синтеза Фишера-Тропша), в зависимости от числа циклов реактивации, которые катализатор может выдержать.

Со ссылкой на фиг. 1 графических материалов увидим, что номер позиции 10 в общем показывает способ, в котором используют вариант осуществления способа настоящего изобретения. Способ 10 пре-

дусматривает в широком смысле стадию 12 образования синтез-газа, реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, стадию 22 охлаждения и установку 56 реактивации катализатора.

Углеродистый или углеводородный сырьевой материал 28 подают на стадию 12 образования синтез-газа, которая работает с получением свежего синтез-газа 14, который содержит H_2 и CO . Свежий синтез-газ 14 подают в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, в котором H_2 и CO каталитически превращаются в присутствии катализатора синтеза Фишера-Тропша в продукты Фишера-Тропша. Продукты Фишера-Тропша находятся в диапазоне от газообразных при нормальных условиях углеводородов до жидких и воскообразных углеводородов, а также содержат воду и кислородсодержащие соединения. Газообразные углеводороды включают метан и C_2 -углеводороды, непрореагировавшие компоненты синтез-газа, такие как H_2 и CO , а также CO_2 .

Стадия 12 образования синтез-газа может быть любой стадией образования синтез-газа, например, стадией газификации угля или стадией риформинга природного газа, давая синтез-газ, который подходит для синтеза Фишера-Тропша. Синтез-газ со стадии 12 образования синтез-газа можно подвергать одной или нескольким стадиям очистки газа (не показаны), если известные яды катализатора синтеза Фишера-Тропша (например, H_2S , COS , NH_3 и пр.) или другие компоненты (например, CO_2) удаляют из синтез-газа выше по потоку относительно реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем. Работа такой стадии 12 образования синтез-газа и необязательные стадии очистки газа хорошо известны специалистам в данной области техники и, таким образом, подробно не описаны. Аналогично, работа такого реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем хорошо известна специалистам в данной области техники и, таким образом, подробно не описана.

Жидкие и воскообразные продукты Фишера-Тропша извлекают в виде потока 20 жидких продуктов из реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем. Газообразные продукты извлекают из реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в виде потока 18 газообразных продуктов. Поток 18 газообразных продуктов из реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем охлаждают на стадии 22 охлаждения для конденсации из него воды и других конденсируемых компонентов, таких как кислородсодержащие соединения, причем сконденсированные компоненты отделяют и извлекают в виде потока 24. Охлажденный хвостовой газ 26, содержащий метан и C_2 -углеводороды, непрореагировавшие компоненты синтез-газа, такие как H_2 и CO , а также CO_2 , извлекают со стадии 22 охлаждения.

Часть хвостового газа 26, получаемого в реакторе 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем и извлекаемого со стадии 22 охлаждения, необязательно рециркулируют назад в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в виде рециркулируемого хвостового газа, как указано пунктирной линией 42. Сырьевой синтез-газ 30, поступающий в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, таким образом представляет собой смесь рециркулируемого хвостового газа 42 и свежего синтез-газа 14. Необязательно часть хвостового газа 26 синтеза Фишера-Тропша можно рециркулировать на стадию 12 образования синтез-газа, как показано пунктирной линией 44.

Согласно способу настоящего изобретения часть катализатора синтеза Фишера-Тропша извлекают из реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем посредством трубопровода 50. Катализатор синтеза Фишера-Тропша, извлеченный таким образом, находится в виде суспензии катализатора синтеза Фишера-Тропша (т.е. частиц катализатора синтеза Фишера-Тропша), продуктов Фишера-Тропша (углеводородов и воды) и захваченного синтез-газа. Извлекаемая суспензия катализатора в трубопроводе 50 делится на первую часть 52, которую утилизируют, и вторую часть 54, которую направляют в установку 56 реактивации катализатора. Обычно утилизированный катализатор 52 подвергают ряду технологических стадий для удаления захваченного синтез-газа и для отделения частиц катализатора синтеза Фишера-Тропша от продукта Фишера-Тропша (не показано).

Особенности работы установки 56 реактивации катализатора хорошо известны специалистам в данной области техники, например, как указано в патенте США № 6838487 и заявке на патент США № 2002/0183403, и, таким образом, установка 56 реактивации катализатора и способы реактивации катализатора, используемые в установке 56 реактивации катализатора, подробно не описаны.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения часть извлеченного катализатора 54 синтеза Фишера-Тропша, которую подают в установку 56 реактивации катализатора, подвергают регенерационной обработке путем контакта катализатора с потоком 62 разбавленного воздуха. Затем регенерированный (и окисленный) катализатор подвергают стадии восстановления путем подачи водородсодержащего потока 64 в установку 56 реактивации катализатора. Реактивированный катализатор затем возвращают посредством трубопроводов 57 и 58 в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

В альтернативном варианте осуществления часть извлеченного катализатора 54 синтеза Фишера-Тропша, которую подают в установку 56 реактивации катализатора, напротив, подвергают восстановительной обработке путем контакта катализатора с водородсодержащим потоком 64 только перед возвратом реактивированного катализатора посредством трубопроводов 57 и 58 в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем. А именно, в альтернативном варианте осуществления нет регенерационной обработки и, таким образом, не используется поток 62 разбавленного воздуха.

Согласно способу изобретения свежий катализатор 60 синтеза Фишера-Тропша, в данном варианте осуществления соответствующий по массе утилизированному катализатору синтеза Фишера-Тропша в

части 52 суспензии катализатора, добавляют в реактивированный катализатор 58 и объединенный поток подают в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

Установка 56 реактивации катализатора работает периодически, т.е. порции катализатора синтеза Фишера-Тропша (в виде суспензии) периодически извлекают из реактора 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, часть 54 реактивируют или путем регенерационной обработки или восстановительной обработки и возвращают в реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, а часть 52 утилизируют. Однако реактор 16 синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем работает непрерывно независимо от того, отводится ли содержащая катализатор суспензия непрерывно или периодически для целей реактивации.

Пример уровня техники.

С целями иллюстрации рассматривают такой случай с замкнутым контуром, который будет присутствовать в способах уровня техники. В этом случае предполагается, что катализатор синтеза Фишера-Тропша можно извлекать из реактора синтеза Фишера-Тропша и безопасно реактивировать максимум четыре раза и что суспензионный реактор синтеза Фишера-Тропша начинает испытывать значительные проблемы при работе, когда достигалось более чем приблизительно 2,5 мас.% его загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша или превышалось это предельное число циклов реактивации. Если 5 мас.% загрузки катализатора реактора синтеза Фишера-Тропша удаляют и реактивируют за цикл, тогда часть катализатора синтеза Фишера-Тропша внутри реактора синтеза Фишера-Тропша, которая не подвергалась никаким циклам реактивации, снижается после каждого цикла реактивации как показано на фиг. 2. Однако часть катализатора внутри реактора синтеза Фишера-Тропша, которая подвергалась четырем или более циклам реактивации, увеличивается с каждым циклом реактивации, превышая предельное значение 2,5 мас.% после 23 циклов реактивации. В этот момент более 30 мас.% загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша реактора синтеза Фишера-Тропша никогда не подвергались реактивации. Поскольку нет подходящего способа для разделения пригодного катализатора и отработанного катализатора, всю загрузку катализатора необходимо утилизировать, а реактор перезапускать со свежим катализатором. Это требует остановки работы реактора синтеза Фишера-Тропша и является нежелательным.

Пример согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения.

Во втором случае рассматривают работу реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, в котором используют предпочтительный вариант осуществления способа изобретения, т.е. где часть извлекаемого катализатора синтеза Фишера-Тропша утилизируют, а часть реактивируют и возвращают в реактор синтеза Фишера-Тропша. Утилизация части извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша согласно способу настоящего изобретения необходима для предотвращения проблем с отработанным катализатором и, в частности, отработанным катализатором, подвергнутым четырем или более циклам реактивации, накапливающимся в реакторе Фишера-Тропша, как представлено в примере 1.

Фиг. 3 показывает процентное отношение извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша, который следует утилизировать (и компенсировать свежим катализатором синтеза Фишера-Тропша) в зависимости от числа циклов реактивации, которые катализатор может выдержать. В примере 1 катализатор, как предполагалось, способен выдерживать максимум четыре цикла реактивации. После четырех циклов реактивации приблизительно 37,5 мас.% каждой порции извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша требуется утилизировать, причем только оставшаяся часть каждой порции (62,5 мас.%) подвергается процессу реактивации перед возвращением в реактор синтеза Фишера-Тропша.

Способ настоящего изобретения, как показан, имеет ряд преимуществ относительно способов, описанных в уровне техники. Во-первых, реактор синтеза Фишера-Тропша может работать в течение неопределенного срока без постоянного превышения предельного количества отработанного катализатора внутри реактора синтеза Фишера-Тропша, как было бы в случае способа с замкнутым контуром примера 1. Это устраняет необходимость в периодической остановке или прерывании работы синтеза Фишера-Тропша из-за накопления отработанного катализатора, обеспечивая намного более длительные производственные кампании. Во-вторых, средняя активность загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша внутри реактора синтеза Фишера-Тропша остается, по существу, постоянной, подразумевая, что процесс синтеза Фишера-Тропша можно проводить при его оптимальных рабочих условиях или очень близко к ним в течение, по существу, всей производственной кампании.

Несмотря на то что способ изобретения требует утилизации теоретически значительных количеств катализатора синтеза Фишера-Тропша, который подходит для дальнейшего использования в процессе синтеза Фишера-Тропша, как показано на фиг. 3, неожиданно обнаружили, что способ изобретения имеет чистую экономическую выгоду относительно других известных подходов из-за вышеуказанных преимуществ, по меньшей мере, в некоторых случаях.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза продуктов Фишера-Тропша, включающий подачу синтез-газа в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, содержащий катализатор синтеза Фишера-Тропша в подвижном слое катализатора, каталитическое превращение по меньшей мере части синтез-газа в подвижном слое

катализатора в продукты Фишера-Тропша и извлечение продуктов Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем, причем способ предусматривает, когда реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем находится в рабочем режиме: извлечение от приблизительно 0,1 до приблизительно 10 мас.% загрузки катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем; утилизацию от 15 до 60 мас.% извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша; введение реактивированного катализатора синтеза Фишера-Тропша в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем; и добавление свежего катализатора синтеза Фишера-Тропша в дополнение к реактивированному катализатору Фишера-Тропша в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем.

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере часть извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша подвергают реактивационной обработке для получения по меньшей мере части реактивированного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

3. Способ по п.2, в котором реактивационная обработка включает регенерационную обработку, и причем регенерационная обработка включает воздействие кислородом на извлеченный катализатор Фишера-Тропша.

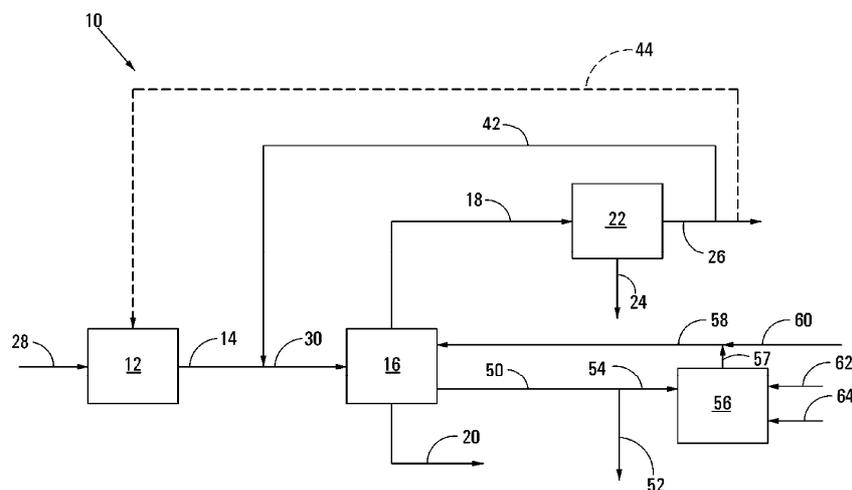
4. Способ по п.3, в котором регенерационная обработка включает стадию восстановления, которая включает воздействие водородом на извлеченный катализатор Фишера-Тропша после воздействия кислородом на извлеченный катализатор синтеза Фишера-Тропша.

5. Способ по п.2 или 3, в котором реактивационная обработка включает восстановительную обработку, и причем восстановительная обработка включает воздействие водородом на извлеченный катализатор синтеза Фишера-Тропша.

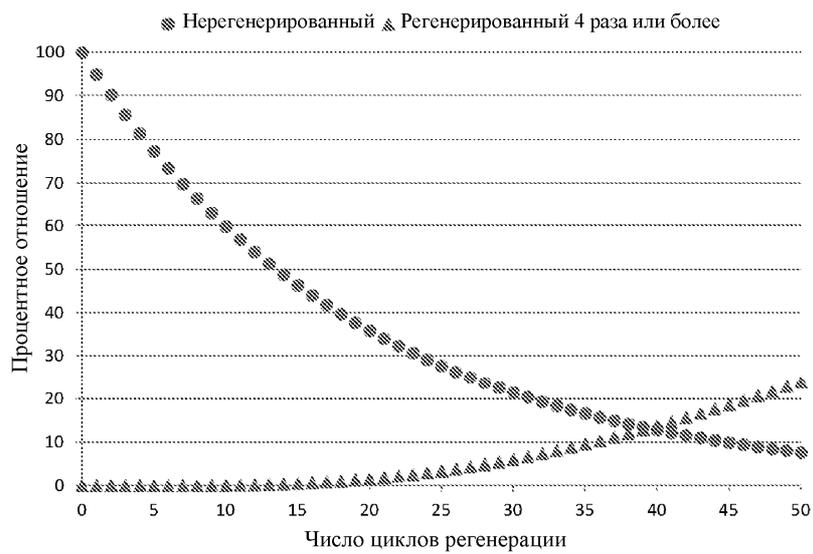
6. Способ по любому из пп.1-5, в котором извлечение при рабочем режиме реактора катализатора синтеза Фишера-Тропша из реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем проводят периодически.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором свежий катализатор синтеза Фишера-Тропша добавляют в реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем в массу, которая соответствует массе утилизированной части извлеченного катализатора синтеза Фишера-Тропша.

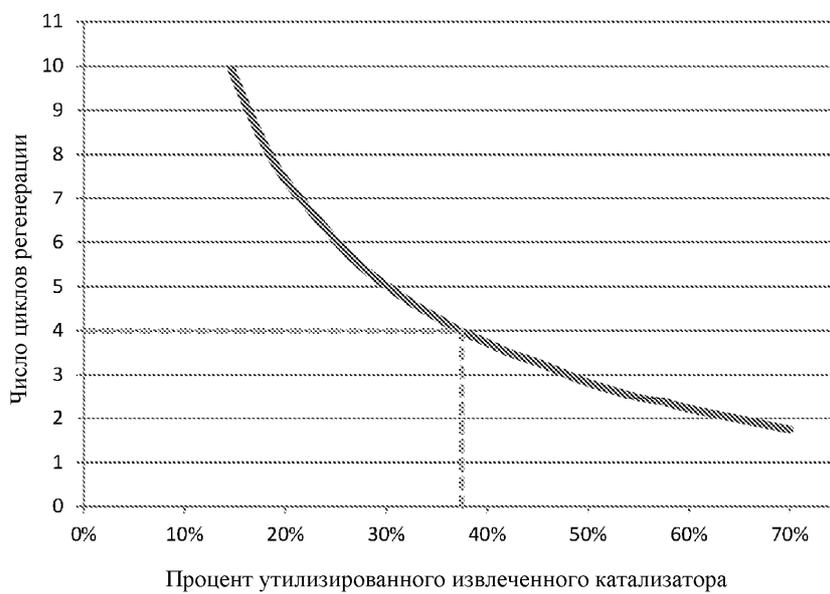
8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором реактор синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем представляет собой суспензионный реактор, в котором используют кобальтовый катализатор на носителе, и причем рабочая температура реактора синтеза Фишера-Тропша с подвижным слоем находится в диапазоне от 200 до 240°C.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

