

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035027**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.04.20

(21) Номер заявки
201790729

(22) Дата подачи заявки
2015.09.29

(51) Int. Cl. **B01D 3/34** (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C10G 7/04 (2006.01)
C02F 1/20 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)

(54) **НАСЫТИТЕЛЬ И СПОСОБ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДЫ ИЗ РЕАКТОРА ФИШЕРА-ТРОПША**

(31) **14187108.7**

(32) **2014.09.30**

(33) **EP**

(43) **2017.08.31**

(86) **PCT/EP2015/072331**

(87) **WO 2016/050722 2016.04.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Спрахманн Гералд, Ден Бреен Йохан
Петер, Смит Рубен, Бехн Маттиас
(NL)**

(74) Представитель:
Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(56) EP-A2-1396531
WO-A2-2006039475
WO-A1-2011042806
EP-A1-0349164
US-A-5053581
WO-A1-2005113425
WO-A2-0009441

(57) Настоящее изобретение относится к насытителю. Настоящее изобретение также относится к способу повторного использования потока сточных вод из реактора Фишера-Тропша. Изобретение также относится к системе рециркуляции сточных вод из реактора Фишера-Тропша, предпочтительно в пределах установки преобразования газа в жидкости (GTL).

035027
B1

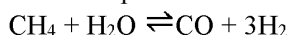
035027
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к насытителю газа. Настоящее изобретение также относится к способу повторного использования воды из реакции Фишера-Тропша, например, в установке преобразования "газа-в-жидкости" (GTL).

Уровень техники

Процесс Фишера-Тропша может быть использован для превращения синтез-газа в жидкие и/или твердые углеводороды. Синтез-газ может быть получен из углеводородного сырья в процессе, в котором сырье, например природный газ, попутный газ и/или метан угольного пласта, тяжелые и/или остаточные нефтяные фракции, уголь, биомасса, превращается на первой стадии в смесь водорода и монооксида углерода. Эту смесь часто называют синтез-газом или сингазом. Синтез-газ получают в блоке получения сингаза установки GTL. Образование сингаза из метана протекает в соответствии со следующей реакцией:

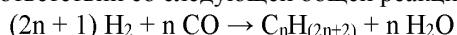


Так как вода необходима для осуществления этой реакции, обычно воду добавляют в сырьевой газ путем непосредственного нагнетания потока или в качестве альтернативы путем насыщения сырьевого газа водой в насытителе выше по потоку от блока получения сингаза.

Синтез-газ предпочтительно получают в результате парового риформинга и/или в результате частичного окисления природного газа, обычно метана, и/или других более тяжелых углеводородов, обычно присутствующих в природном газе (например, этана, пропана, бутана). В процессе парового риформинга природный газ, как правило, смешивают с водяным паром в насытителе и направляют через каталитический слой, содержащий катализатор, в блок получения сингаза. Синтез-газ также может быть получен из других производственных процессов, таких как, например, автотермический риформинг или процесс, известный как С.Р.О. (частичное каталитическое окисление). В последнем процессе используются потоки высокочистого кислорода или обогащенного воздуха вместе с обессеренным природным газом и катализатором, или из процесса газификации угля или других углеродсодержащих продуктов, с водяным паром при высокой температуре.

Полученный синтез-газ поступает в реактор, где он превращается на одной или нескольких стадиях в присутствии подходящего катализатора при повышенной температуре и давлении в парафиновые соединения и воду с помощью процесса Фишера-Тропша. Получаемые парафиновые соединения находятся в диапазоне от метана до высокомолекулярных соединений. Получаемые высокомолекулярные соединения могут содержать до 200 атомов углерода или, при определенных обстоятельствах, даже большее число атомов углерода. Для проведения синтеза Фишера-Тропша были разработаны многочисленные типы реакторных систем. Например, реакторные системы Фишера-Тропша включают реакторы с неподвижным слоем, особенно многотрубчатые реакторы с неподвижным слоем, реакторы с псевдооживленным слоем, такие как реакторы с увлекаемым псевдооживленным слоем и реакторы с неподвижным псевдооживленным слоем, и реакторы с суспензионным слоем, такие как трехфазные суспензионные барботажные колонны и реакторы с кипящим слоем.

В процессе Фишера-Тропша (ФТ) монооксид углерода и водород (ингредиенты сингаза) превращаются в углеводороды и воду в соответствии со следующей общей реакцией:



Во время конверсии сингаза в парафиновые соединения также образуется вода. Эта вода выходит из реактора ФТ в виде потока сточных вод.

Вслед за образованием углеводородов органические молекулы, содержащие кислород, могут быть образованы в процессе Фишера-Тропша. Такие соединения называются кислородсодержащими соединениями или оксигенатами. Оксигенаты включают спирты, альдегиды, кетоны и органические кислоты.

В экологической химии обычно используется тест на химическую потребность в кислороде (ХПК) для косвенного измерения количества таких органических соединений в воде, при этом ХПК выражается в миллиграммах на литр (мг/л) или массовых частях на миллион (мас.ч./млн).

Основой для теста ХПК является то, что почти все органические соединения могут быть полностью окислены до диоксида углерода с помощью сильного окислителя в кислотных условиях. Количество кислорода, необходимое для окисления органического соединения до диоксида углерода, аммиака и воды, определяется по формуле:

$$\text{ХПК} = (\text{C}/\text{FW})(\text{RMO})(32)$$

где

C = концентрация окисляемого соединения в образце, FW = молекулярная масса по формуле окисляемого соединения в образце, RMO = отношение # молей кислорода к # молям окисляемого соединения при их реакции с образованием CO₂, воды и аммиака.

Международная организация по стандартизации описывает стандартный метод измерения химической потребности в кислороде в ISO 6060.

В установках GTL образуется значительное количество воды, которая выходит из реактора ФТ в виде потока сточных вод. Эти сточные воды содержат следовые количества металлов и оксигенаты. Из-за присутствия следовых количеств металлов и оксигенатов вода требует очистки, прежде чем она может

быть сброшена. Необходимая очистка воды для удаления следовых количеств металлов и оксигенатов из потока сточных вод требует сложных и дорогостоящих установок для очистки воды.

В US 2008/119574 описан способ рециркуляции потока сточных вод из реакции Фишера-Тропша путем подачи сточных вод в расположенный выше по потоку насытитель. Поток сточных вод содержит оксигенаты. Недостаток рециркуляции сточных вод вместе с оксигенатами заключается в том, что органические кислоты не могут быть удалены из воды, что приводит к тому, что кислоты выходят из насытителя вместе со сточными водами насытителя. Следовательно, данные сточные воды являются сильнокислыми и требуют для своей очистки сложных и дорогостоящих водоочистных установок. Кроме того, поскольку кислоты не участвуют в рециркуляции, это отрицательно влияет на эффективность конверсии сырьевого газа в парафин.

Как указано выше, насытитель обычно служит для обеспечения водяного пара, необходимого для насыщения технологического газа, предпочтительно природного газа, обычно метана, перед подачей его в блок получения синтез-газа. В насытителе воду обычно приводят в контакт в противотоке с указанным выше предварительно нагретым технологическим газом. Любой известный из уровня техники насытитель газа может быть успешно изменен для целей настоящего изобретения. Как правило, насытителю представляют собой безнасадочные (колонны с распылительным орошением), насадочные (со структурированными или неструктурированными насадками) или тарельчатые колонны/сосуды, позволяющие осуществлять тепло- и массообмен, необходимый для насыщения водой.

Подача сточной воды, поступающей из реакции Фишера-Тропша, непосредственно в насытитель может вызывать различные проблемы. Органические соединения, присутствующие в этой воде, могут вызывать коррозию оборудования, такого как реакторы и трубы, приводят к нежелательному пенообразованию и/или могут вызывать отравление катализаторов.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является предложить средство для уменьшения расхода пресной воды/водяного пара при производстве сингаза.

Задачей является предложить усовершенствованное средство для конверсии оксигенатов в сточных водах в ценные углеводороды.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что потребность в воде/водяном паре при производстве сингаза может быть снижена за счет рециркуляции сточных вод, содержащих оксигенаты, полученных из установки GTL (таких как поток сточных вод из реактора Фишера-Тропша), в насытитель газа, снабженный каталитическим слоем для конверсии оксигенатов в углеводороды. Конверсия оксигенатов в углеводороды в насытителе снижает количество воды, требующей очистки, а также требования к очистке сточных вод из реактора Фишера-Тропша. Это улучшение вызвано двумя явлениями:

- 1) конверсией оксигенатов в углеводороды, большая часть которых уносится с насыщенным газом;
- 2) тем, что часть воды уносится с насыщенным газом.

С помощью непрерывного удаления продуктов конверсии при прохождении сырьевого газа через слой катализатора достигается сдвиг химического равновесия с увеличением химической конверсии за счет отделения продуктов конверсии. Иными словами, продукты реакции непрерывно удаляют из реакционной смеси, в результате чего химическое равновесие не может установиться, что приводит к высоким скоростям реакции.

Таким образом, за счет повторного использования сточных вод, меньшее количество сточных вод, требующих очистки, образуется в установке GTL, и степень очистки будет меньше.

Другое преимущество настоящего изобретения заключается в том, что углеводороды, образованные в каталитическом насытителе, вносят вклад в производство сингаза. Таким образом, повышается конверсия сырьевого газа (углеродсодержащего газа).

Осуществление изобретения

Настоящее изобретение относится к насытителю газа для подачи воды в сырьевой газ. Насытитель содержит сосуд, который оснащен по меньшей мере

- i) впуском для потока сырьевого газа, выбранного из группы, состоящей из природного газа, попутного газа, метана угольных пластов, углеродсодержащего газа, полученного из тяжелых и/или остаточных нефтяных фракций, угля или биомассы, и их комбинаций;
- ii) впуском для потока водородсодержащего газа;
- iii) впуском для по меньшей мере одного (первого) потока сточных вод из реактора Фишера-Тропша, содержащего оксигенаты;
- iv) выпуском для потока газовой смеси, содержащего указанный сырьевой газ, воду и углеводороды, полученные конверсией оксигенатов; и
- v) выпуском для второго потока сточных вод, содержащего остаточные оксигенаты;

при этом сосуд насытителя снабжен катализатором для конверсии оксигенатов в углеводороды, причем катализатор содержит каталитически активный материал и материал носителя, при этом указанный каталитический материал содержит один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ru, Rh, Pt, WO_x, Pd и их сочетаний, причем указанный материал носителя выбран из группы, состоящей из углерода, ZrO₂, Al₂O₃, диоксида титана, оксида церия, SiC, цеолитов или их сочетаний.

Настоящее изобретение также относится к способу повторного использования сточных вод из реактора Фишера-Тропша и предпочтительно представляет собой часть способа производства синтез-газа. Указанный способ включает в себя стадии, на которых

а) осуществляют функционирование насытителя газа, содержащего слой катализатора, для конверсии оксигенатов при температуре в диапазоне от 100 до 300°C и при давлении в диапазоне от 1 до 100 бар изб.;

б) подают во время работы насытителя сточные воды, содержащие оксигенаты, из реактора Фишера-Тропша в верхнюю часть слоя катализатора;

с) подают водородсодержащий газ в насытитель газа таким образом, что оксигенаты из сточных вод и водород контактируют с катализатором в слое катализатора в противотоке, благодаря чему по меньшей мере часть оксигенатов конвертируется в углеводороды;

д) подают сырьевой газ, выбранный из группы, состоящей из природного газа, попутного газа, метана угольных пластов, углеродсодержащего газа, полученного из тяжелых и/или остаточных нефтяных фракций, угля или биомассы, и их комбинаций, в насытитель газа таким образом, что он проходит через слой катализатора в противотоке с оксигенатами;

причем указанный насытитель газа содержит сосуд, снабженный по меньшей мере

i) впуском для потока сырьевого газа;

ii) впуском для потока водородсодержащего газа;

iii) впуском по меньшей мере для одного (первого) потока сточных вод из реактора Фишера-Тропша, содержащего оксигенаты;

iv) выпуском для потока газовой смеси, содержащего указанный сырьевой газ, воду и углеводороды, полученные конверсией оксигенатов; и

v) выпуском для второго потока сточных вод, содержащего остаточные оксигенаты;

при этом сосуд насытителя снабжен катализатором для конверсии оксигенатов в углеводороды, причем катализатор содержит каталитически активный материал и материал носителя, при этом указанный каталитический материал содержит один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ru, Rh, Pt, WO_x, Pd и их сочетаний, причем указанный материал носителя выбран из группы, состоящей из углерода, ZrO₂, Al₂O₃, диоксида титана, оксида церия, SiC, цеолитов или их сочетаний.

Настоящее изобретение относится к системе для повторного использования сточных вод из реакции Фишера-Тропша, которая содержит

а) реактор Фишера-Тропша, имеющий поток сточных вод, содержащий оксигенаты;

б) риформер синтез-газа, соединенный с реактором Фишера-Тропша и находящийся от него выше по потоку; и

с) насытитель газа в соответствии с настоящим изобретением, соединенный с риформером синтез-газа, расположенный от него выше по потоку и соединенный с расположенным выше по потоку источником потока сырьевого газа, и средство для подачи сточных вод, полученных из расположенного ниже по потоку реактора Фишера-Тропша, для обеспечения насыщенного потока сырьевого газа, содержащего сырьевой газ, воду и углеводороды, полученные в результате конверсии оксигенатов из потока сточных вод реактора Фишера-Тропша, в риформер синтез-газа.

Термины "выше по потоку" и "ниже по потоку" приводятся по отношению к направлению потока сырьевого газа. Таким образом, система содержит в направлении потока сырьевого газа насытитель, за которым следует риформер синтез-газа, после которого расположен реактор Фишера-Тропша.

Сырьевой газ может быть природным газом, попутным газом, и/или метаном угольных пластов, или углеродсодержащим газом, полученным из тяжелых и/или остаточных нефтяных фракций, угля или биомассы. Сырьевой газ может быть обработан перед подачей в насытитель. Например, сырьевой газ может быть обработан для удаления примесей или загрязнителей из потока. Примером является удаление серы из природного газа.

Водородсодержащий газ может быть чистым водородом, синтез-газом, отходящим газом синтеза Фишера-Тропша или их сочетанием. Синтез-газ или отходящий газ синтеза Фишера-Тропша могут быть обработаны таким образом, чтобы содержание водорода было увеличено. Это может быть достигнуто путем удаления других ингредиентов с помощью адсорбционной колонны с перепадом давления и/или реактора конверсии водяного газа.

Сосуд насытителя, кроме того, снабжен катализатором для конверсии оксигенатов в углеводороды. Предпочтительно оксигенаты конвертируют, по меньшей мере, путем гидродеоксигенирования (HDO).

Газовая смесь, выходящая из насытителя, содержит сырьевой газ, воду и углеводороды. Углеводороды получены с помощью конверсии оксигенатов из потока сточных вод в углеводороды. Данные углеводороды образуются в части насытителя, содержащей катализатор. Углеводороды транспортируются из каталитической секции с помощью сырьевого газа и остаточного газообразного водорода, протекающего через слой катализатора.

Второй поток сточных вод содержит оксигенаты, которые не были отделены от воды в насытителе. Эти оксигенаты содержат кислоты. Указанный второй поток сточных вод образован из избытка обработанной воды, которая не испарилась и не поступила в газовый поток. Под обработанной водой подразумевается вода, которая находилась в контакте с катализатором.

Выпуск для удаления избытка обработанной воды в качестве второго потока сточных вод, т.е. второй выпуск, предусмотрен в нижней части сосуда.

В варианте осуществления поток сточных вод получают, по меньшей мере, из реактора Фишера-Тропша, присутствующего в установке GTL.

В варианте осуществления настоящего изобретения сосуд насытителя имеет (сверху вниз): верхнюю секцию, каталитическую противоточную контактную секцию с насадочным слоем, некаталитическую противоточную контактную секцию с насадочным слоем или тарелками и нижнюю секцию. Насадочные слои или внутренние элементы с тарельчатым контактом облегчают тепло- и массоперенос. Впуск для водородсодержащего газа и выпуск для воды находятся в нижней части, тарелки или насадка размещены в некаталитической части, впуск для сырьевого газа предусмотрен между каталитической и некаталитической секциями, и впуск для сточных вод и выпуск для газовой смеси предусмотрены в верхней секции.

Сосуд может представлять собой сосуд, который может выдерживать рабочие условия с повышенной температурой и повышенным давлением.

В варианте осуществления впуски и выпуски расположены таким образом, что газообразный водород и сточные воды контактируют в противотоке с катализатором H₂O. Иными словами, кислород и водород контактируют в противотоке с катализатором.

В варианте осуществления настоящего изобретения тарелки или насадка (или сочетание того и другого) помещены в некаталитическую секцию.

Насытитель газа по настоящему изобретению может быть дополнительно снабжен средством для удерживания катализатора в насытителе, причем указанное средство является таким, что требуемые тепло- и массоперенос и реакция конверсии могут происходить одновременно.

Примером средства для удерживания указанного катализатора является каталитический слой с перекрестной сэндвич-структурой. Указанная структура создает радиальное и осевое диспергирование жидкой фазы в пределах каталитической насадки и вместе с этим тепло- и массоперенос. Частицы катализатора зажаты в виде сэндвича между гофрированными листами из проволоочной сетки. Две части прямоугольной гофрированной проволоочной сетки запечатаны для образования кармана. Эти "сэндвичи" или "пластинки" катализатора чередуются с гофрированными листами, образуя элемент структурированной насадки. Такие структурированные насадки продаются, например, Sulzer под названием КАТАРАКС и Koch-Glitsch под названием КАТАМАХ.

В варианте осуществления настоящего изобретения сосуд насытителя дополнительно снабжен катализатором конверсии CO. Предпочтительно оба катализатора могут присутствовать в уложенных друг на друга слоях, в которых оба катализатора присутствуют в разных зонах в слое, или оба катализатора присутствуют в смешанном слое.

В варианте осуществления насытителя газа по настоящему изобретению впуск для сточных вод снабжен распределителем жидкости для распределения сточных вод по поперечному сечению каталитической секции. Предпочтительно распределители расположены таким образом, что сточные воды, по существу, равномерно распределяются по поперечному сечению каталитической секции.

В варианте осуществления настоящего изобретения водородсодержащий газ содержит, по меньшей мере, отходящий газ синтеза Фишера-Тропша. В случае если отходящий газ синтеза Фишера-Тропша используется в качестве источника водорода для конверсии кислорода в углеводороды, насытитель может быть непосредственно соединен с одним или более реакторов Фишера-Тропша. В качестве альтернативы отходящий газ синтеза Фишера-Тропша подвергают обработке перед поступлением в насытитель. Обработка включает корректировку температуры отходящего газа, добавление водорода, удаление некоторых загрязнителей или сочетание перечисленного. Отходящий газ может быть подвергнут реакции конверсии водяного газа для повышения содержания водорода. Кроме того, инертные газы, такие как азот, могут быть удалены, чтобы предотвратить накопление инертных газов в системе из-за рециркуляции отходящего газа. Инертные газы могут быть удалены с помощью адсорбционных колонн с перепадом давления.

В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор содержит каталитически активный материал и материал носителя. Предпочтительно указанный каталитический материал содержит один или более металлов, и более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из Ru, Rh, Pt, WO_x, Pd и их сочетаний. Предпочтительно указанный материал носителя выбран из группы, состоящей из угля, ZrO₂, Al₂O₃, диоксида титана, оксида церия, SiC, цеолитов, таких как ZSM-5, или их сочетаний. Конверсия кислорода в алканы предпочтительно осуществляется, по меньшей мере, путем гидродеоксигенирования (HDO). Предпочтительно катализатор содержит рутений и более предпочтительно рутений, нанесенный на уголь, ZrO₂ или Al₂O₃.

В варианте осуществления настоящего изобретения насытитель работает при температуре от 100 до 300°C, предпочтительно при температуре в диапазоне от 175 до 275°C, например примерно 250°C. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в этих температурных диапазонах получаются хорошие результаты применительно к конверсии кислорода в углеводороды при сохранении насыщения потока газовой смеси, выходящего из насытителя.

В варианте осуществления настоящего изобретения насытитель работает при давлении в диапазоне от 1 до 100 бар изб., предпочтительно от 30 до 60 бар изб., например примерно 45 бар изб. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в этих диапазонах давления получаются хорошие результаты применительно к конверсии оксигенатов в углеводороды при сохранении насыщения потока газовой смеси, выходящего из насытителя.

В варианте осуществления катализатор нанесен на формованное изделие. Изделие может быть образовано из металла или металлического сплава, с которыми связаны катализаторы. Формованное изделие может быть кольцевой формы или трубчатой формы для увеличения площади поверхности формованного изделия. Увеличение площади поверхности формованного изделия приведет к повышению площади поверхности катализатора, доступной для конверсии оксигенатов в углеводороды.

В варианте осуществления поток сточных вод содержит углеводороды и оксигенаты, такие как спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, и имеет ХПК до 5 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 1,6 до 2,0 мас.%. В способах известного уровня техники органические соединения, вносящие вклад в ХПК, удаляют из потоков сточных вод с помощью физических, химических и/или биологических и биохимических способов. Величина ХПК является важной для биологических способов, поскольку величина ХПК в основном определяет размер и эксплуатационные расходы установки биообработки. Часто используемый способ предварительной обработки для удаления ХПК-загрязнителей из потоков сточных вод заключается в подвергании потоков сточных вод стадии дистилляции, на которой ХПК-загрязнители отделяются от воды в дистилляционной колонне и извлекаются отдельно. Эти установки очистки воды являются очень сложными и дорогостоящими в эксплуатации и обслуживании. Насытитель, способ и система по настоящему изобретению предлагают более упрощенный способ очистки и повторного использования сточных вод при производстве синтез-газа. Это является особенно выгодным для установок преобразования газа в жидкости, поскольку они часто расположены в отдаленных районах.

Сточные воды могут быть получены из реакторов Фишера-Тропша, таких как реакторы с неподвижным слоем, особенно многотрубчатые реакторы с неподвижным слоем, реакторы с псевдооживленным слоем, такие как реакторы с увлекаемым псевдооживленным слоем и реакторы с неподвижным псевдооживленным слоем, и реакторы с суспензионным слоем, такие как трехфазные суспензионные барботажные колонны и реакторы с кипящим слоем. Предпочтительно сточные воды получают из трубчатого реактора с неподвижным слоем, содержащего катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта.

В варианте осуществления настоящего изобретения часть воды, которая не покидает насытитель с потоком газовой смеси, выходит из насытителя газа через второй выпуск для сточных вод. Сточные воды, выходящие из насытителя, содержат меньшее количество оксигенатов, чем количество оксигенатов, поступающее в насытитель в первом потоке сточных вод.

Сточные воды подают в верхнюю часть каталитического слоя, содержащего катализатор. Водородсодержащий газ подают к низу слоя катализатора. Это позволяет оксигенатам, присутствующим в сточных водах, и водороду контактировать с катализатором в противотоке. Кроме того, сырьевой газ подают в насытитель ниже слоя катализатора. Это позволяет сырьевому газу транспортировать углеводороды, образованные в ходе реакции, из слоя катализатора и за пределы насытителя в риформер.

В варианте осуществления настоящего изобретения углеводороды выходят из насытителя газа с газовой смесью воды и углеродсодержащего сырьевого газа. Предпочтительно полученную газовую смесь подают в блок получения сингаза. Такой блок может быть автотермическим риформером. Таким образом, в варианте осуществления способ по настоящему изобретению включает дополнительную стадию подачи газовой смеси, полученной из насытителя газа, по меньшей мере в один реактор получения синтез-газа. Полученный синтез-газ может быть подан в реактор Фишера-Тропша или может использоваться для получения водорода.

В варианте осуществления настоящего изобретения часть и предпочтительно по меньшей мере 60% сточных вод, образованных установкой GTL, подают в один или более насытителей газа по настоящему изобретению.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере часть водородсодержащего газа получают, по меньшей мере, из реактора Фишера-Тропша в виде отходящего газа синтеза Фишера-Тропша. В случае если содержание водорода в отходящем газе является слишком низким, водород может быть добавлен из внешнего источника. Водород может добавляться в виде чистого водорода.

В варианте осуществления настоящего изобретения насытитель дополнительно содержит по меньшей мере один впуск для подачи пара/водяного пара. В целях дальнейшего увеличения содержания воды в газовой смеси, покидающей насытитель, пар/водяной пар может быть добавлен через этот впуск.

В риформере газ, полученный из насытителя, конвертируется в синтез-газ. Синтез-газ представляет собой газовую смесь, содержащую, по меньшей мере, водород (H_2) и монооксид углерода (как описано выше). Кроме того, по меньшей мере часть углеводородов, образовавшихся в насытителе, конвертируется в монооксид углерода и водород. Конверсия этих углеводородов повышает эффективность системы, поскольку атомы углерода, обычно удаляемые вместе с потоком сточных вод, теперь становятся доступными для повторного использования в реакторе Фишера-Тропша.

Предпочтительно сточные воды получают, по меньшей мере частично, из по меньшей мере одного

реактора Фишера-Тропша в установке GTL.

Краткое описание чертежей

Изобретение далее будет проиллюстрировано с помощью чертежей, изображающих несколько неограничивающих вариантов осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 1 представлено схематическое изображение варианта осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение насытителя по настоящему изобретению с интегрированной нагревательной системой.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение системы по настоящему изобретению.

На фиг. 4 показаны результаты конверсии оксигенатов, полученные для двух катализаторов.

На фиг. 1 показано схематическое изображение насытителя (1) по настоящему изобретению. Стрелками представлены различные потоки и их соответствующие направления. Сосуд (2) насытителя (1) имеет (сверху вниз): верхнюю секцию (3); каталитическую секцию (4), которая предпочтительно содержит противоточную контактную секцию с насадочным слоем; некаталитическую секцию (5), предпочтительно содержащую противоточную контактную секцию с насадочным слоем или тарелками; и нижнюю секцию (6). Впуск (7) для водородсодержащего газа и выпуск (8) для сточных вод находятся в нижней секции (6), впуск (9) для сырьевого газа предусмотрен в каталитической секции (4), где находится катализатор, или непосредственно под ней; и вход (10) для сточных вод и выпуск (11) для газовой смеси предусмотрены в верхней секции (3).

На фиг. 2 показан насытитель (1) по настоящему изобретению с интегрированной нагревательной системой. Углеродсодержащий сырьевой газ подается в насытитель (1) по трубопроводу (13). Перед поступлением в насытитель углеродсодержащий газ нагревают с помощью нагревателя (18). Водородсодержащий газ подают в насытитель (1) по трубопроводу (14). Водородсодержащий газ нагревают с помощью нагревателя (19) перед поступлением в насытитель (1). Сточные воды из реактора Фишера-Тропша подают в насытитель (1) по трубопроводу (17). Сточные воды нагревают перед поступлением в насытитель (1) с помощью нагревателей (20) и (22). Предпочтительно нагревание сточных вод ФТ нагревателем (20) осуществляется за счет теплообмена между выходящим потоком воды, покидающим насытитель (1) по трубопроводу (16), и сточными водами ФТ. Часть выходящего потока воды также может быть рециркулирована с помощью насоса (21) в насытитель (1).

На фиг. 3 представлен пример системы по настоящему изобретению. На фиг. 3 элементы, обозначенные (1, 13, 14, 15, 16, 17), соответствуют элементам с такими же номерами позиций на фиг. 1 и фиг. 2. В поток (15) насыщенного газа может быть добавлен дополнительный поток (26), после чего насыщенный газ подают в реактор (23) предриформинга. Предварительно риформированный газ подают в автотермический риформер (ATR, 24). В ATR (24) также подают кислород. Полученный синтез-газ подают в реактор (25) Фишера-Тропша (ФТ). Продукт (29) синтеза Фишера-Тропша, сточные воды (17) ФТ и отходящий газ (28) синтеза Фишера-Тропша выходят из реактора (25) ФТ.

Примеры

Настоящее изобретение будет далее проиллюстрировано следующими неограничивающими примерами.

Пример 1.

Эксперименты проводили в реакторной системе быстрого скрининга катализатора (QCS) периодического действия, состоящей из 12 независимых цилиндрических реакторов. Установка выполнена из нержавеющей стали. Каждый раз, когда проводили новый эксперимент, реакторы покрывали одноразовым тефлоновым вкладышем для предотвращения перекрестного загрязнения в разных экспериментах. После этого вводили требуемую массу катализатора и тефлоновый магнит и добавляли объем жидкости. Затем тефлоновую мембрану помещали на верх каждого реактора и крышку QCS закрывали путем затяжки болтов. Газовую атмосферу вводили через иглы, которые проникали через тефлоновую мембрану. Как только система готова, ее помещали на нагревательную платформу, где реакция протекала в течение требуемого времени. Реакцию можно было остановить охлаждением (как правило, надо льдом). После достижения комнатной температуры катализатор + жидкий образец переносили в тефлоновую пробирку Эппендорф и центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин. После центрифугирования аликвоту жидкого супернатанта отбирали для анализа, который обычно осуществлялся с помощью газовой хроматографии.

Несколько катализаторов на основе Ru, Ir, Pt или Pd исследовали применительно к воздействию температуры (Т), давления (Р), времени (t) и загрузке катализатора.

Тестировали четыре различных условия:

- 1) 260°C, 25 бар (конечное давление; 14 бар водорода, 11 бар водяного пара), 10 мг катализатора;
- 2) 260°C, 10 бар (конечное давление; 14 бар водорода, 11 бар водяного пара), 10 мг катализатора;
- 3) 180°C, 10 бар (конечное давление; 6,6 бар водорода, 3,4 бар водяного пара), 10 мг катализатора;
- 4) 260°C, 25 бар (конечное давление; 14 бар водорода, 11 бар водяного пара), 5 мг катализатора.

Для двух катализаторов, Ru и Pt на носителе, конверсия оксигенатов представлена на фиг. 4. На

фиг. 4 показано влияние металла, носителя и условий процесса на конверсию уксусной кислоты и этанола.

Как можно видеть, полная конверсия этанола возможна с обоими катализаторами, Ru и Pt. Для катализаторов на основе Pt требуется высокая температура, тогда как Ru катализаторы проявляют высокую активность также и при низких (по сравнению с Ru) температурах и низком (10 бар (1,0 МПа)) конечном давлении. Для конверсии уксусной кислоты Ru катализатор показывает наиболее высокую активность.

Эти результаты показывают также, что материал носителя оказывает влияние на активность катализатора.

Пример 2.

Испытания на конверсию проводили для катализаторов на основе Ru. Эксперименты проводили, как описано в примере 1.

Для Ru катализаторов более низкая конверсия отмечалась для гексановой кислоты по сравнению с уксусной кислотой. См. результаты Ru/ZrO₂ в таблице. Из этой таблицы, а также из данных, полученных для других катализаторов, делается вывод о том, что высокие значения T и P в целом благоприятны для конверсии оксигенатов. Интересно отметить, что снижение загрузки катализатора в два раза практически не изменяет конверсию кислот.

Влияние давления, температуры (T) и массы катализатора на конверсию оксигенатов для 5 мас.% Ru/ZrO₂. Конверсия была получена путем сравнения начальных концентраций и концентраций, полученных после каталитического испытания

T (°C)	Давление (бар) [H ₂ , пар]	Mкат (мг)	Конверсия (%)				
			Уксусная кислота	Этанол	Пропаналь	Гексановая кислота	Пентанол
260	25 [14, 11]	10	88	100	100	76	100
260	10 [5,6; 4,4]	10	79	100	100	70	100
180	10 [6,6; 3,4]	10	72	100	100	59	100
260	25 [14, 11]	5	85	100	100	75	100

Для большинства катализаторов была отмечена высокая конверсия (>90%) этанола, пропаналь и пентанола, вне зависимости от давления (10 бар, 25 бар (1,0 МПа; 2,5 МПа) и температуры (180°C, 260°C).

Прилагаемая формула изобретения также образует часть данного описания посредством данной ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ повторного использования сточных вод реактора Фишера-Тропша, включающий стадии, на которых:

а) осуществляют функционирование насытителя газа, содержащего слой катализатора, для конверсии оксигенатов при температуре в диапазоне от 100 до 300°C и при давлении в диапазоне от 1 до 100 бар изб.;

б) подают во время работы насытителя сточные воды, содержащие оксигенаты, из реактора Фишера-Тропша в верхнюю часть слоя катализатора;

в) подают водородсодержащий газ в насытитель газа таким образом, что оксигенаты из сточных вод и водород контактируют с катализатором в слое катализатора в противотоке, благодаря чему по меньшей мере часть оксигенатов конвертируется в углеводороды;

г) подают сырьевой газ, выбранный из группы, состоящей из природного газа, попутного газа, метана угольных пластов, углеродсодержащего газа, полученного из тяжелых и/или остаточных нефтяных фракций, угля или биомассы, и их комбинаций, в насытитель газа таким образом, что он проходит через слой катализатора в противотоке с оксигенатами;

причем указанный насытитель газа содержит сосуд, снабженный по меньшей мере:

i) впуском для потока сырьевого газа;

ii) впуском для потока водородсодержащего газа;

iii) впуском для по меньшей мере одного (первого) потока сточных вод из реактора Фишера-Тропша, содержащего оксигенаты;

iv) выпуском для потока газовой смеси, содержащего указанный сырьевой газ, воду и углеводороды, полученные конверсией оксигенатов; и

v) выпуском для второго потока сточных вод, содержащего остаточные оксигенаты;

при этом сосуд насытителя снабжен катализатором для конверсии оксигенатов в углеводороды, причем катализатор содержит каталитически активный материал и материал носителя, при этом указанный каталитический материал содержит один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ru, Rh, Pt, WO_x, Pd и их сочетаний, причем указанный материал носителя выбран из группы, состоящей из углерода, ZrO₂, Al₂O₃, диоксида титана, оксида церия, SiC, цеолитов или их сочетаний.

2. Способ по п.1, в котором углеводороды, полученные конверсией оксигенатов, выходят из насытителя газа с газовой смесью воды и сырьевого газа, представляющего собой природный газ.

3. Способ по п.1 или 2, в котором часть и предпочтительно по меньшей мере 60% сточных вод, об-

разованных установкой преобразования газа в жидкости (GTL), подают по меньшей мере в один насытитель газа.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором по меньшей мере часть воды выходит из насытителя вместе с газовой смесью и предпочтительно другая часть воды выходит из насытителя газа через выпуск для сточных вод.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором по меньшей мере часть водородсодержащего газа получена из реактора Фишера-Тропша в виде отходящего газа синтеза Фишера-Тропша или в котором в качестве водородсодержащего газа используют газообразный водород.

6. Насытитель газа для подачи воды в сырьевой газ, содержащий сосуд, снабженный по меньшей мере:

i) впуском для потока сырьевого газа, выбранного из группы, состоящей из природного газа, попутного газа, метана угольных пластов, углеродсодержащего газа, полученного из тяжелых и/или остаточных нефтяных фракций, угля или биомассы, и их комбинаций;

ii) впуском для потока водородсодержащего газа;

iii) впуском по меньшей мере для одного (первого) потока сточных вод из реактора Фишера-Тропша, содержащего оксигенаты;

iv) выпуском для потока газовой смеси, содержащего указанный сырьевой газ, воду и углеводороды, полученные конверсией оксигенатов; и

v) выпуском для второго потока сточных вод, содержащего остаточные оксигенаты;

при этом сосуд насытителя снабжен катализатором для конверсии оксигенатов в углеводороды, причем катализатор содержит каталитически активный материал и материал носителя, при этом указанный каталитический материал содержит один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ru, Rh, Pt, WO_x, Pd и их сочетаний, причем указанный материал носителя выбран из группы, состоящей из углерода, ZrO₂, Al₂O₃, диоксида титана, оксида церия, SiC, цеолитов или их сочетаний.

7. Насытитель газа по п.6, в котором выпуск для сточных вод снабжен распределителем жидкости для распределения сточных вод по поперечному сечению каталитической секции.

8. Насытитель газа по п.6 или 7, который снабжен средством для удерживания катализатора в насытителе, причем указанное средство является таким, что тепло- и массоперенос и реакция конверсии могут происходить одновременно, когда водородсодержащий газ и сырьевой газ, представляющий собой природный газ, контактируют с водой на поверхности катализатора.

9. Насытитель газа по п.6 или 7, в котором сосуд имеет (сверху вниз): верхнюю секцию; каталитическую секцию, предпочтительно содержащую в качестве средства удерживания катализатора каталитическую противоточную контактную секцию с насадочным слоем; некаталитическую противоточную контактную секцию с насадочным слоем или тарелками, предпочтительно содержащую тарелки и/или насадку; и нижнюю секцию.

10. Насытитель газа по любому из пп.6-9, в котором выпуск для водородсодержащего газа расположен в нижней части.

11. Насытитель газа по любому из пп.6-10, в котором выпуск для сырьевого газа предусмотрен между некаталитической и каталитической секциями через устройство распределения пара и где выпуск для первого потока сточных вод и выпуск для газовой смеси предусмотрены в верхней секции.

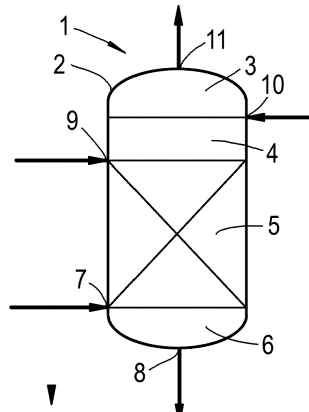
12. Насытитель газа по любому из пп.6-11, который снабжен тарелками, или насадкой, или комбинацией того и другого.

13. Система для повторного использования сточных вод из реакции Фишера-Тропша, содержащая:

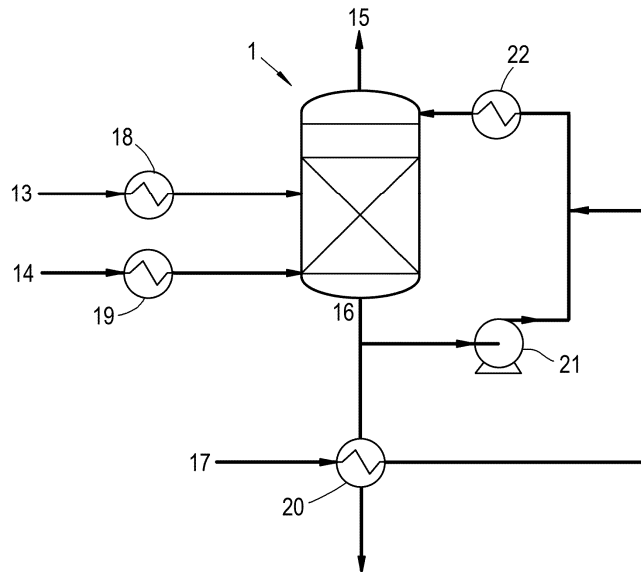
a) реактор Фишера-Тропша, имеющий поток сточных вод, содержащий оксигенаты;

b) риформер синтез-газа, соединенный с реактором Фишера-Тропша и находящийся от него выше по потоку; и

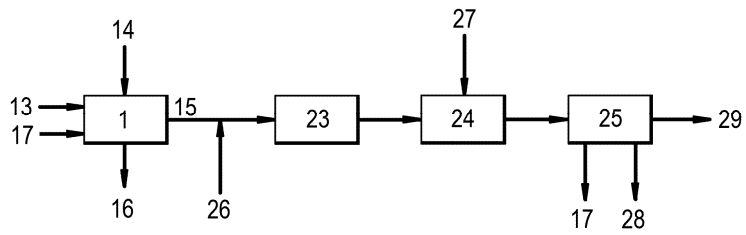
c) насытитель газа по любому из пп.6-12, соединенный с риформером синтез-газа, расположенный от него выше по потоку и соединенный с расположенным выше по потоку источником потока сырьевого газа, и средство для подачи сточных вод, полученных из расположенного ниже по потоку реактора Фишера-Тропша, для обеспечения насыщенного потока сырьевого газа, содержащего сырьевой газ, воду и углеводороды, полученные в результате конверсии оксигенатов из потока сточных вод реактора Фишера-Тропша, в риформер синтез-газа.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

035027

Маркировка: (отсутствует)

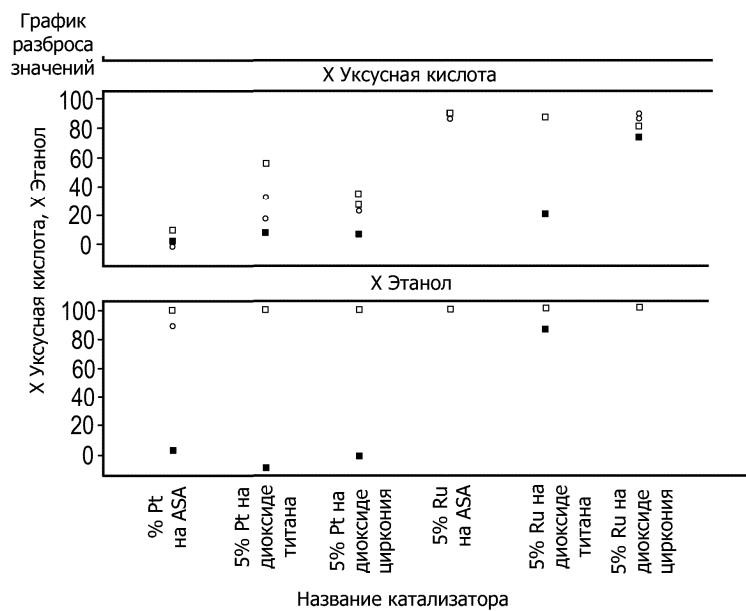
Маркер по номеру ряда

Цвет по температуре (°C)

■ 180 □ 260

Форма по конечному давлению (бар)

□ 10 ○ 25



Фиг. 4

