

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033844**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.02

(21) Номер заявки
201691848

(22) Дата подачи заявки
2015.03.16

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ЗАПУСКА И ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕАКТОРА ФИШЕРА-ТРОПША(31) **14160190.6**(32) **2014.03.17**(33) **EP**(43) **2017.02.28**(86) **PCT/EP2015/055421**(87) **WO 2015/140099 2015.09.24**

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

(72) Изобретатель:
**Беземер Геррит Лендерт (NL),
Местерс Каролус Магтис Анна
Мария (US), Ден Бреен Йохан Петер
(NL)**

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

(56) US-A1-2008275144
US-A1-2005154069
US-A1-2012202899
US-A1-2008262112
US-A1-2005049317
US-A1-2007287759
US-A1-2011160510
US-A-4626552
US-A1-2005227866

(57) Изобретение относится к способу запуска и эксплуатации реактора Фишера-Тропша, включающему в себя стадии, на которых (а) обеспечивают реактор неподвижным слоем восстановленного катализатора Фишера-Тропша, который содержит кобальт в качестве каталитически активного металла; (b) подают газообразный сырьевой поток, содержащий монооксид углерода и водород, в реактор, причем указанный газообразный сырьевой поток первоначально содержит азотсодержащее соединение, отличное от молекулярного азота, в начальной концентрации в диапазоне от 0,1 до 50 об.ч/млн в расчете на объем газообразного сырьевого потока; (с) осуществляют конверсию монооксида углерода и водорода, поданных с газообразным сырьевым потоком в реактор, в углеводороды при начальной температуре реакции, при этом начальную температуру реакции устанавливают на значениях по меньшей мере 200°C и углеводороды получают при первой величине выхода; (d) поддерживают начальную температуру реакции на установленном значении и поддерживают указанную первую величину выхода с помощью уменьшения концентрации азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке, подаваемом в реактор; (е) при необходимости повышают температуру реакции после уменьшения концентрации азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке до значения ниже 100 об.ч/млрд.

B1**033844****033844****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу запуска и эксплуатации реактора Фишера-Тропша, содержащего катализатор Фишера-Тропша, в котором, по меньшей мере, в течение запуска реактора активность катализатора понижена.

Катализатор является подходящим для использования при производстве газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и, возможно, твердых в нормальных условиях углеводородов из синтез-газа, обычно получаемого из углеводородного сырья в процессе Фишера-Тропша. В настоящем описании такой катализатор называется катализатором Фишера-Тропша.

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. Затем 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 в фактическом процессе 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 в себя реакторы с неподвижным слоем, в частности многотрубные реакторы с неподвижным слоем, реакторы с псевдооживленным слоем, такие как реакторы с уносимым псевдооживленным слоем или реакторы с фиксированным псевдооживленным слоем, реакторы с суспензионным слоем, такие как барботажные колонны с трехфазной суспензией, и реакторы с кипящим слоем.

Катализаторы, используемые в синтезе Фишера-Тропша, часто содержат носитель на основе материала подложки и один или более металлов из групп 8-10 периодической таблицы элементов, в частности из групп кобальта или железа необязательно в сочетании с одним или более оксидами металлов и/или металлами в качестве промоторов, выбранными из циркония, титана, хрома, ванадия и марганца, в особенности марганца. Такие катализаторы известны в области техники и описаны, например, в описаниях к документам WO 9700231 A и US 4595703.

В US 2005/0154069 описан процесс синтеза Фишера-Тропша в суспензионном реакторе.

Одним из ограничений процесса Фишера-Тропша является то, что активность катализатора будет со временем падать по ряду причин. Активность катализатора снижается по сравнению с его начальной каталитической активностью. Начальная активность катализатора может быть его активностью в свежеприготовленном состоянии. Катализатор, который демонстрирует пониженную активность после применения в процессе Фишера-Тропша, иногда называют деактивированным катализатором, даже если он обычно все еще проявляет активность. Иногда такой катализатор называют состарившимся катализатором. Иногда такой катализатор можно регенерировать. Это может быть осуществлено, например, с помощью одной или более стадии окисления и/или восстановления.

После регенерации катализаторы часто обладают активностью, которая ниже, чем активность свежеприготовленных катализаторов. Установлено, что, особенно после нескольких регенераций, часто трудно снова добиться уровня активности, сопоставимого с активностью свежеприготовленных катализаторов. Таким образом, чтобы иметь возможность использовать катализатор в течение длительного времени, может быть желательно начинать процесс Фишера-Тропша со свежим катализатором, который имеет относительно высокую активность.

Использование свежих или обновленных катализаторов с относительно высокой начальной активностью может иметь недостатки. В частности, это может быть в случае, когда количество катализатора, используемое в трубе реактора, является фиксированным после загрузки катализатора в трубу реактора. Одним из примеров реакторной трубы, заполненной фиксированным количеством катализатора, является реакторная труба, заполненная уплотненным слоем частиц катализатора.

В процессе Фишера-Тропша с катализатором, имеющим сравнительно высокую начальную активность, активность катализатора особенно высока в начале процесса. При этом из-за высокой активности катализатора большое количество воды образуется при синтезе углеводородов Фишера-Тропша, что приводит к высокой относительной влажности в начале процесса Фишера-Тропша. В ходе синтеза Фишера-Тропша относительная влажность в реакторной трубе может повышаться до такого уровня, что это ускоряет деактивацию катализатора в процессе использования. Во время запуска реактора Фишера-Тропша с очень активным катализатором температура реакции, как правило, поддерживается относительно низкой, например ниже 200°C, чтобы избежать слишком высокого выхода продукта и сопутствующего значительного повышения температуры за счет экзотермической реакции. Вне связи с какой-либо теорией полагают, что, в частности, сочетание относительно низкой температуры и относительно высокого выхода приводит к высокой относительной влажности в реакторе и вместе с этим к нежелательной необратимой деактивации катализатора.

Таким образом, особенно на стадии запуска реактора Фишера-Тропша с катализатором с относительно высокой активностью, деактивация катализатора происходит с относительно высокой скоростью. Доказано, что деактивация из-за относительной влажности является труднообратимой. Высокая начальная активность в таком случае быстро теряется, тогда как процедуры регенерации имеют только ограниченный эффект.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является предложить усовершенствованный процесс Фишера-Тропша, в котором используется кобальтовый катализатор, который имеет относительно высокую начальную активность. В частности, запуск реактора Фишера-Тропша является усовершенствованным. Предпочтительно также запуск реактора Фишера-Тропша после стадии регенерации является усовершенствованным.

Обнаружено, что условия относительной влажности и при этом повышенную деактивацию катализатора при запуске реактора синтеза Фишера-Тропша, который был загружен свежим или обновленным катализатором, можно предотвратить с помощью подачи сырьевого газового потока, содержащего азотсодержащее соединение, отличное от молекулярного азота, к катализатору на начальных стадиях работы реактора Фишера-Тропша. С помощью добавления азотсодержащего соединения к свежеприготовленному или обновленному восстановленному катализатору активность катализатора понижается, и температура может быть повышена. Такие условия повышенной температуры и пониженной активности приводят к более низкой относительной влажности и меньшей деактивации катализатора.

Кроме того, селективность по C5+ понижается при запуске. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что хотя активность и селективность по C5+ утрачиваются в начале процесса Фишера-Тропша, данная потеря будет компенсирована, так как активность и селективность будут оставаться постоянными и будут находиться на более высоких уровнях, чем в способах известного уровня техники, спустя более длительное время.

Кроме того, поскольку влияние такого азотсодержащего соединения на активность катализатора, по-видимому, является обратимым, активность катализатора можно регулировать с помощью корректировки концентрации азотсодержащего соединения. В частности, постепенное уменьшение активности катализатора может быть компенсировано постепенным уменьшением концентрации азотсодержащего соединения в сырьевом газовом потоке, подаваемом на катализатор. Таким образом, температуру реакции и производительность реактора (выход) можно регулировать и поддерживать постоянной в течение относительно длительного периода времени после запуска реактора, что приведет к повышенной стабильности катализатора.

Соответственно настоящее изобретение относится к способу запуска и эксплуатации реактора Фишера-Тропша, включающему в себя стадии, на которых

(а) обеспечивают реактор неподвижным слоем восстановленного катализатора Фишера-Тропша, который содержит кобальт в качестве каталитически активного металла;

(б) подают газообразный сырьевой поток, содержащий монооксид углерода и водород, в указанный реактор, причем указанный газообразный сырьевой поток первоначально содержит азотсодержащее соединение, отличное от молекулярного азота, в начальной концентрации в диапазоне от 0,1 до 50 об.ч/млн в расчете на объем газообразного сырьевого потока;

(с) осуществляют конверсию монооксида углерода и водорода, поданных с газообразным сырьевым потоком в реактор, в углеводороды при начальной температуре реакции, при этом начальную температуру реакции устанавливают на значениях по меньшей мере 200°C и углеводороды получают при первой величине выхода;

(д) поддерживают начальную температуру реакции на установленном значении и поддерживают указанную первую величину выхода с помощью уменьшения концентрации указанного азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке, подаваемом в реактор;

(е) при необходимости повышают температуру реакции после уменьшения концентрации азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке до значения ниже 100 об.ч/млрд.

Важное преимущество способа изобретения заключается в том, что более высокая температура реакции допускается в период запуска и на начальной фазе работы реактора, по сравнению с начальной температурой реакции в реакторе, в котором азотсодержащее соединение не подается с сырьевым газовым потоком, что в результате дает более низкую относительную влажность. Другое преимущество заключается в том, что с помощью регулирования концентрации азотсодержащего соединения можно регулировать температуру реакции и/или выход. Кроме того, было обнаружено, что селективность по C5+ углеводородам не затрагивается в значительной степени повышенной температурой реакции во время запуска и начальной фазы работы реактора.

Другое преимущество способа по изобретению заключается в том, что по сравнению со способами запуска, в которых используется сравнительно низкая начальная температура для исключения слишком высокого выхода и образования воды в реакторе при запуске или вскоре после него, утилизация тепла процесса улучшена, поскольку может быть получен водяной пар более высокого качества.

Другое преимущество заключается в том, что катализатор можно использовать в течение более

длительного времени, прежде чем потребуется регенерация катализатора.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показан фактор относительной собственной активности (RIAF) с течением времени для примера 1 и сравнительного примера 2.

На фиг. 2 показана селективность по C5+ с течением времени для примера 1 и сравнительного примера 2.

Осуществление изобретения

Способ в соответствии с изобретением является способом запуска и эксплуатации реактора Фишера-Тропша. Способ включает в себя первую стадию, на которой реактор обеспечивают неподвижным слоем восстановленного катализатора Фишера-Тропша. Катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла.

Катализатор может быть свежим катализатором или обновленным катализатором. Приводимая здесь ссылка на свежий катализатор означает свежеприготовленный катализатор, который не подвергался процессу Фишера-Тропша. Приводимая здесь ссылка на обновленный катализатор относится к регенерированному катализатору, начальная активность которого была, по меньшей мере частично, восстановлена, как правило, с помощью нескольких стадий восстановления и/или окисления. Катализатор предпочтительно является свежим катализатором, поскольку, в частности, свежие катализаторы имеют очень высокую начальную активность.

Катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла. Катализаторы Фишера-Тропша, содержащие кобальт в качестве каталитически активного металла, известны в данной области техники. Могут использоваться любые подходящие кобальтсодержащие катализаторы Фишера-Тропша, известные в данной области техники. Как правило, такие катализаторы содержат кобальт на носителе на основе материала подложки необязательно в сочетании с одним или более оксидами металлов и/или металлами в качестве промоторов, выбранными из циркония, титана, хрома, ванадия и марганца, в особенности марганца. Наиболее подходящий катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и диоксид титана в качестве материала носителя.

Катализатор может также содержать один или несколько промоторов. Один или несколько металлов или оксидов металлов могут присутствовать в качестве промоторов, более предпочтительно один или несколько d-металлов или оксидов d-металлов. Подходящие металлоксидные промоторы могут быть выбраны из групп 2-7 периодической таблицы элементов или актинидов и лантанидов. В частности, подходящими промоторами являются оксиды магния, кальция, стронция, бария, скандия, иттрия, лантана, церия, титана, циркония, гафния, тория, урана, ванадия, хрома и марганца. Подходящие металлические промоторы могут быть выбраны из групп 7-10 периодической таблицы элементов. Марганец, железо, рений и благородные металлы группы 8-10 являются особенно подходящими в качестве промоторов и предпочтительно используются в виде соли или гидроксида.

Промотор, если он присутствует в катализаторе, обычно содержится в количестве от 0,001 до 100 мас.ч на 100 мас.ч материала носителя, предпочтительно от 0,05 до 20, более предпочтительно от 0,1 до 15. Однако следует учитывать, что оптимальное количество промотора может варьировать в зависимости от соответствующих элементов, служащих в качестве промотора.

Наиболее подходящий катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и цирконий в качестве промотора. Другой наиболее подходящий катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и марганец и/или ванадий в качестве промотора. Если катализатор содержит кобальт в качестве каталитически активного металла и марганец и/или ванадий в качестве промотора, то атомное отношение кобальт:(марганец+ванадий) предпочтительно составляет по меньшей мере 12:1.

Обнаружено, что способ в соответствии с изобретением особенно подходит для запуска и эксплуатации реактора Фишера-Тропша, содержащего катализатор без благородного металла в качестве промотора. Таким образом, катализатор предпочтительно не содержит благородного металла.

Ссылки на "группы" и периодическую таблицу, используемые в настоящем изобретении, относятся к новой версии IUPAC периодической таблицы элементов, которая описана в 87-м издании Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press).

На стадии (а) реактор обеспечивают неподвижным слоем катализатора, предпочтительно неподвижным слоем частиц катализатора, более предпочтительно в многотрубной конфигурации реактора с неподвижным слоем.

На стадии (а) реактор обеспечивают неподвижным слоем восстановленного катализатора. В восстановленном катализаторе кобальт, по существу, находится в своем металлическом состоянии. Реактор может быть обеспечен неподвижным слоем восстановленного катализатора с помощью восстановления неподвижного слоя предшественника катализатора *in situ*, т.е. в том же самом реакторе, в котором будет осуществляться синтез углеводородов Фишера-Тропша, или с помощью загрузки реактора восстановленным катализатором, который, например, был получен с помощью восстановления предшественника катализатора в отдельном сосуде или реакторе до загрузки восстановленного катализатора в реактор. Предпочтительно реактор обеспечивают неподвижным слоем восстановленного катализатора с помощью

восстановления неподвижного слоя предшественника катализатора *in situ*.

Приводимая здесь ссылка на предшественник катализатора относится к предшественнику, который может быть превращен в каталитически активный катализатор с помощью подвергания предшественника восстановлению, обычно путем подвергания предшественника воздействию водорода или водородсодержащего газа в восстановительных условиях. Такая стадия восстановления хорошо известна в данной области техники.

После обеспечения реактора неподвижным слоем восстановленного катализатора Фишера-Тропша на стадии (а) синтез углеводородов Фишера-Тропша начинается на стадиях (b) и (с) с помощью подачи газообразного сырьевого потока, содержащего монооксид углерода и водород, в реактор. Газообразный сырьевой поток содержит азотсодержащее соединение, отличное от молекулярного азота, в начальной концентрации в диапазоне от 0,2 до 50 об.ч/млн в расчете на общий объем газообразного сырьевого потока. Газообразный сырьевой поток может подаваться в реактор с любой подходящей часовой объемной скоростью газа. На стадии (с) монооксид углерода и водород в газообразном сырьевом потоке, поданном в реактор, конвертируются в углеводороды при подходящем давлении реакции и при начальной температуре реакции. Начальную температуру реакции устанавливают на значении по меньшей мере 200°C, предпочтительно по меньшей мере 203°C, более предпочтительно на значении в диапазоне от 205 до 220°C, еще более предпочтительно от 210 до 215°C, и углеводороды получают при первом выходе (производительности реактора).

Первый выход представляет собой желаемую производительность реактора и предпочтительно находится в диапазоне от 75 до 500 г углеводородов на литр катализатора в час, более предпочтительно в диапазоне от 100 до 350 г углеводородов на литр катализатора в час.

Присутствие азотсодержащего соединения понижает (собственную) активность катализатора. Из-за данной пониженной активности начальная температура реакции, требуемая для достижения желаемого выхода, может быть установлена на относительно высокое значение. Сочетания относительно высокой активности и относительно низкой температуры тем самым удается избежать. Такое сочетание могло бы привести к высокому выходу и, таким образом, к высокому образованию воды при относительно низкой температуре и вместе с этим к нежелательно высокой относительной влажности и необратимой деактивации катализатора.

Приводимая здесь ссылка на активность катализатора относится к собственной активности катализатора. Таким образом, она является свойством катализатора и не зависит от фактически созданных условий реакции.

Приводимая здесь ссылка на выход относится к производительности реактора или объемной производительности, т.е. к количеству углеводородов, образованному на единицу объема катализатора в час.

Приводимая здесь ссылка на температуру реакции относится к температуре охладителя, обычно охлаждающей воды, окружающей неподвижный слой катализатора.

Приводимая здесь ссылка на газообразный сырьевой поток в реактор относится к объединенному потоку сырья в реактор, включая любой газообразный рециркуляционный поток.

Следует понимать, что для катализатора с заданной активностью и для заданных условий, таких как давление, часовая объемная скорость газа и конфигурация реактора, температура реакции и выход (производительность реактора) напрямую связаны. Если производительность реактора должна быть установлена на определенном значении, температура реакции будет являться результирующим параметром, и наоборот.

В способе по изобретению начальную активность катализатора регулируют с помощью корректировки первоначального количества азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке. Начальную активность регулируют таким образом, что начальная температура реакции, необходимая для достижения желаемого первого выхода, достаточно высока, чтобы исключить сочетание низкой температуры реакции и высокого выхода, приводящих к высокой относительной влажности в реакторе, которая может негативно влиять на стабильность катализатора, т.е. приведет к необратимой и/или быстрой деактивации катализатора.

В ходе осуществления процесса Фишера-Тропша катализатор, как правило, постепенно деактивируется. В процессах Фишера-Тропша известного уровня техники такая потеря активности обычно компенсируется постепенным повышением температуры реакции. В способе по изобретению температура реакции после стадий запуска (b) и (с) поддерживается на изначально установленном значении при одновременном поддержании первого выхода, т.е. при поддержании выхода углеводородов на том же самом уровне, что и в течение стадии (с) запуска. Это достигается с помощью понижения, предпочтительно постепенного понижения, концентрации азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке, подаваемом в реактор. С помощью такого понижения концентрации потеря активности катализатора компенсируется уменьшением отравления катализатора азотсодержащим соединением.

Концентрация азотсодержащего соединения может понижаться поэтапно или непрерывно. Приводимая здесь ссылка на постепенное понижение относится к непрерывному понижению или к поэтапному понижению концентрации по меньшей мере в два этапа. Концентрация понижается таким образом, что первый выход, т.е. выход, при котором углеводороды получают на начальной стадии (с) конверсии, под-

держивается при сохраняемой начальной температуре реакции. Приводимая здесь ссылка на сохранение начальной температуры реакции относится к поддержанию температуры реакции в пределах 3°C от начальной температуры реакции, т.е. в диапазоне от температуры на 3°C ниже до температуры на 3°C выше начальной температуры реакции. Приводимая здесь ссылка на поддержание первого выхода относится к поддержанию выхода в пределах 10% от первого выхода, т.е. в диапазоне от 90 до 110% от первого выхода.

После некоторого времени работы реактора Фишера-Тропша активность может понизиться таким образом, что первый выход не удастся поддержать при установленном значении начальной температуры реакции путем дальнейшего уменьшения концентрации азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке. По усмотрению температуру реакции далее повышают, чтобы компенсировать потерю активности катализатора.

Способ по изобретению, таким образом, включает в себя необязательную стадию (e), на которой температуру реакции повышают после того, как концентрация азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке понижена до уровня, после которого дальнейшее понижение невозможно или практически нецелесообразно. Это обычно происходит, когда концентрация азотсодержащего соединения в синтез-газе уже понижена до уровня 0,1 об.ч/млн (100 об.ч/млрд) или ниже, предпочтительно ниже 0,01 об.ч/млн (10 об.ч/млрд).

Конверсия монооксида углерода и водорода в углеводороды на стадиях (c), (d) и необязательной стадии (e) может осуществляться при любом давлении реакции и часовой объемной скорости газа, известных в качестве подходящих для синтеза углеводородов Фишера-Тропша. Предпочтительно давление реакции находится в диапазоне 10-100 бар абс, более предпочтительно 20-80 бар абс. Часовая объемная скорость газа предпочтительно находится в диапазоне $500-25000\text{ ч}^{-1}$, более предпочтительно $900-15000\text{ ч}^{-1}$, еще более предпочтительно $1300-8000\text{ ч}^{-1}$. Предпочтительно давление реакции и часовую объемную скорость газа поддерживают постоянными на стадиях (c), (d) и необязательной стадии (e).

Азотсодержащее соединение может быть любым азотсодержащим соединением, отличным от молекулярного азота, которое является газообразным в применяемых условиях процесса. Примерами подходящих азотсодержащих соединений являются аммиак, HCN, NO, амины, органические цианиды (нитрилы) или гетероциклические соединения, содержащие по меньшей мере один атом азота в качестве кольцевого члена гетероциклического кольца. Предпочтительно азотсодержащее соединение представляет собой аммиак, HCN, NO или амин. Предпочтительные амины включают амины с одной или несколькими алкильными или спиртовыми группами, имеющими до пяти атомов углерода. Более предпочтительно амин является моноамином. Примеры особенно предпочтительных аминов включают триметиламин, дипропиламин, диэтанолламин и метилдиэтанолламин. Наиболее предпочтительным азотсодержащим соединением является аммиак.

Начальная концентрация азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке находится в диапазоне от 0,1 до 50 об.ч/млн, предпочтительно от 0,2 до 20 об.ч/млн, более предпочтительно от 0,5 до 15 об.ч/млн, еще более предпочтительно от 1 до 10 об.ч/млн.

Азотсодержащее соединение может быть добавлено в газообразный сырьевой поток или может присутствовать в газообразном сырьевом потоке в качестве загрязнителя. В случае добавления концентрации азотсодержащего соединения может быть затем понижена с помощью добавления меньшего количества такого соединения. В случае присутствия в качестве загрязнителя концентрация азотсодержащего соединения может быть затем понижена с помощью смешивания различных потоков с образованием (объединенного) газообразного сырьевого потока, т.е. с различными концентрациями азотсодержащих загрязнителей.

Вне связи с какой-либо теорией полагают, что азотсодержащее соединение вызывает эффект обратимого отравления катализатора. При начальном контакте восстановленного катализатора, обеспеченного на стадии (a), с сырьевым газовым потоком, содержащим азотсодержащее соединение, может потребоваться некоторое время до того, как эффект отравления и связанное с ним желаемое начальное снижение каталитической активности будет достигнуто. Это означает, что может быть необходимо осуществлять работу реактора в течение короткого периода времени при температуре, которая ниже, чем желаемое установленное значение начальной температуры, чтобы избежать слишком высокого выхода и/или избежать риска быстрого изменения температуры на самой начальной стадии работы реактора.

Кроме того, было обнаружено, что достаточная степень отравления катализатора и связанное с этим достаточное снижение активности катализатора может быть достигнуто с начала стадии (b) способа, с помощью обеспечения на стадии (a) реактора неподвижным слоем восстановленного катализатора, полученного путем восстановления *in-situ* неподвижного слоя предшественника катализатора, т.е. восстановленного катализатора, в присутствии аммиака. Такое восстановление *in-situ* в присутствии аммиака может осуществляться с помощью контактирования неподвижного слоя предшественника катализатора *in-situ*, т.е. после загрузки неподвижного слоя предшественника катализатора в реактор, в восстанавливающих условиях, с восстановительным газом, содержащим аммиак. В качестве альтернативы загруженный неподвижный слой предшественника катализатора может быть восстановлен *in-situ* с помощью контактирования загруженного предшественника катализатора в восстанавливающих условиях с восстано-

вительным газом, содержащим азот. Было обнаружено, что в данных условиях азот превращается in-situ в аммиак.

Соответственно реактор предпочтительно обеспечивают восстановленным катализатором путем контактирования неподвижного слоя предшественника катализатора in-situ с водородсодержащим газом, содержащим аммиак или азот, при температуре и давлении восстановления. Температура и давление восстановления могут быть любыми подходящими температурой и давлением восстановления. Подходящие температура и давление восстановления известны в данной области техники и обычно включают температуру в диапазоне от 220 до 450°C, предпочтительно от 240 до 350°C, и давление в диапазоне от 0,1 бар абс. до давления, при котором предполагается эксплуатировать реактор Фишера-Тропша, более предпочтительно от 0,2 до 60 бар абс, еще более предпочтительно от 1 до 20 бар абс. Часовая объемная скорость водородсодержащего газа в ходе восстановления in-situ с добавленным или образованным in-situ аммиаком предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 1000 ч⁻¹, более предпочтительно от 1 до 500 ч⁻¹. Предпочтительно водородсодержащий газ содержит аммиак в концентрации в диапазоне от 2 до 1000 об.ч/млн, более предпочтительно от 5 до 100 об.ч/млн, или азот в концентрации в диапазоне от 0,1 до 90 об.%, более предпочтительно от 1 до 60 об.%, еще более предпочтительно от 10 до 50 об.%, в расчете на общий объем водородсодержащего газа. Предпочтительно аммиак или азот присутствуют в водородсодержащем восстановительном газе в течение только части контактирования предшественника катализатора с водородсодержащим восстановительным газом, более предпочтительно только в конце периода восстановления, более предпочтительно в течение не более 50 ч, еще более предпочтительно в течение не более 40 ч.

Без связи с какой-либо теорией полагают, что при обычных условиях восстановления по температуре и давлению и в присутствии твердой поверхности катализатора водород и азот вступают в реакцию с образованием аммиака. В применяемых условиях восстановления катализатор Фишера-Тропша и/или металлическая стенка реактора могут служить в качестве твердой поверхности катализатора. Образованный in-situ аммиак будет служить в качестве яда для катализатора Фишера-Тропша и при этом подавлять каталитическую активность, даже до подачи газообразного сырьевого потока, содержащего монооксид углерода и водород, к катализатору. Таким образом, начальная стадия со слишком активным катализатором может быть предотвращена.

Способ в соответствии с изобретением может применяться для запуска и дальнейшей работы реактора Фишера-Тропша со свежим катализатором или с регенерированным катализатором. Способ в соответствии с изобретением в частности подходит для реактора Фишера-Тропша, содержащего свежий катализатор.

Было обнаружено, что за счет использования способа по изобретению стабильность катализатора улучшается в том смысле, что требуется больше времени для снижения активности катализатора до такого уровня, при котором необходимо обновление катализатора.

Процесс Фишера-Тропша обычно включает в себя не менее двух реакторов. В процессе Фишера-Тропша с несколькими реакторами способ по изобретению может быть применен только в одном или только в части реакторов, т.е. в любом реакторе, загруженном свежим катализатором или обновленным катализатором.

Изобретение проиллюстрировано следующими не ограничивающими примерами.

Примеры

Пример 1 (по изобретению).

Катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта загружали в реакторную трубу и восстанавливали. Затем синтез-газ, в который добавляли аммиак, таким образом, что синтез-газ содержал 10 об.ч/млн аммиака, подавали на восстановленный катализатор. Начальную реакцию устанавливали таким образом, что получаемая объемная производительность (STY) составляла 200 г углеводородных продуктов на литр катализатора в час. Начальная температура реакции в связи с этим составляла 215°C. STY поддерживали на значении 200 г/л·ч в течение 900 ч от начала эксперимента с помощью постепенного уменьшения концентрации аммиака, пока концентрация аммиака в синтез-газе не составила 0,7 об.ч/млн. Затем добавление аммиака прекращали и STY поддерживали на уровне 200 г/л·ч с помощью корректировки температуры реакции. Сразу после прекращения подачи аммиака температуру реакции нужно было понизить, чтобы поддерживать значение STY 200 г/л·ч. Впоследствии температуру реакции нужно было постепенно увеличивать для поддержания STY на 200 г/л·ч. Через 300 ч после остановки подачи аммиака эксперимент прекращали и определяли собственную активность катализатора.

Пример 2 (сравнительный).

Эксперимент примера 1 повторяли, но теперь без добавления аммиака в синтез-газ. Как и в эксперименте 1, производительность реактора (STY) поддерживали на значении 200 г/л·ч в течение эксперимента.

Начальная температура реакции, необходимая для установки значения производительности реактора (STY) 200 г/л·ч, была ниже 200°C. В течение эксперимента температуру реакции нужно было постепенно увеличивать для поддержания STY на 200 г/л·ч. Через 1200 ч после начала эксперимент прекраща-

ли и определяли собственную активность катализатора.

Собственная активность катализатора, использованного в эксперименте 1, была на 20% выше, чем собственная активность катализатора, использованного в сравнительном эксперименте 2. Это показывает, что способ по изобретению приводит к повышенной стабильности катализатора по сравнению со способом, в котором N-содержащее соединение не использовалось для подавления активности катализатора во время запуска и на начальной фазе работы реактора.

На фиг. 1 и 2 показана активность и селективность по C5+, определенные для экспериментов 1 (прерывистая линия) и 2 (сплошная линия) соответственно. На обеих фигурах ясно видна первоначальная потеря активности и селективности по C5+ при использовании способа Фишера-Тропша в соответствии с изобретением (пример 1).

На фиг. 1 ясно видно, что в начале способа по изобретению активность катализатора меньше, чем для способа в соответствии с примером 2. Однако после работы обоих способов в течение приблизительно 600 ч активность катализатора может поддерживаться на более высоком уровне в способе по настоящему изобретению, чем в способе известного уровня техники.

Аналогичные результаты наблюдались при анализе селективности по C5+, как показано на фиг. 2. На фиг. 2 показана селективность по C5+ для способа в соответствии с экспериментом 1 (прерывистая линия) и сравнительного примера 2 (сплошная линия). В свою очередь, для селективности потеря в селективности в начале процесса Фишера-Тропша согласно настоящему изобретению ясно видна (по сравнению с примером 2). Как можно заключить из фиг. 2, после работы способов в течение приблизительно 400 ч селективность может сохраняться на более высоком уровне в способе по настоящему изобретению по сравнению со способом примера 2.

Таким образом, после работы синтеза Фишера-Тропша в соответствии с изобретением в течение достаточного количества времени выигрыш в более высокой селективности и активности компенсирует первоначальное снижение обеих характеристик.

Пример 3.

Для проверки способности амина к обратимой инактивации катализатора Фишера-Тропша на основе кобальта осуществляли следующий эксперимент.

Восстановленный катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта загружали в реакторную трубу. Синтез-газ, к которому не добавляли N-содержащих соединений (менее 10 об.ч/млрд N-содержащих соединений), подавали на катализатор. Производительность реактора устанавливали на значении 200 г/л.ч. После этого триметиламин добавляли к синтез-газу, который подавали на восстановленный катализатор в количестве, при котором концентрация триметиламина в синтез-газе составляла 0,5 об.ч/млн. Температуру реакции, необходимую для поддержания производительности реактора, нужно было увеличить до 214°C. Впоследствии добавление триметиламина прекращали, и температуру реакции нужно было понизить примерно до начальной температуры реакции для поддержания производительности реактора на 200 г/л.ч. В таблице приводятся относительные активности катализатора перед добавлением триметиламина, во время добавления триметиламина и после прекращения добавления триметиламина. Результаты показывают, что снижение каталитической активности за счет добавления триметиламина оказывается обратимым.

Относительная активность катализатора перед, во время и после добавления триметиламина (ТМА)

| | Относительная активность (%) |
|-------------------------|------------------------------|
| Перед добавлением ТМА | 100 |
| Во время добавления ТМА | 64 |
| После добавления ТМА | 97 |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ запуска и эксплуатации реактора Фишера-Тропша, включающий в себя стадии, на которых:

(a) обеспечивают реактор неподвижным слоем восстановленного катализатора Фишера-Тропша, который содержит кобальт в качестве каталитически активного металла;

(b) подают газообразный сырьевой поток, содержащий монооксид углерода и водород, в указанный реактор, причем указанный газообразный сырьевой поток первоначально содержит азотсодержащее соединение, отличное от молекулярного азота, в начальной концентрации в диапазоне от 0,1 до 50 об.ч/млн, в расчете на объем газообразного сырьевого потока;

(c) осуществляют конверсию монооксида углерода и водорода, поданных с газообразным сырьевым потоком в реактор, в углеводороды при начальной температуре реакции, при этом начальную температуру реакции устанавливают на значении по меньшей мере 200°C и углеводороды получают при первой величине выхода;

(d) поддерживают начальную температуру реакции на установленном значении и поддерживают указанную первую величину выхода с помощью постепенного уменьшения концентрации указанного

азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке, подаваемом в реактор.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно включает стадию (е), на которой:

(е) повышают температуру реакции после уменьшения концентрации азотсодержащего соединения в газообразном сырьевом потоке до значения ниже 100 об.ч/млрд, предпочтительно ниже 10 об.ч/млрд.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатор представляет собой свежий катализатор.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что азотсодержащее соединение представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из аммиака, HCN, NO, амина и сочетаний из двух или более указанных соединений.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что азотсодержащее соединение представляет собой аммиак.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что начальную температуру реакции устанавливают на значении по меньшей мере 203°C, предпочтительно на значении в диапазоне от 205 до 220°C, более предпочтительно в диапазоне от 210 до 215°C.

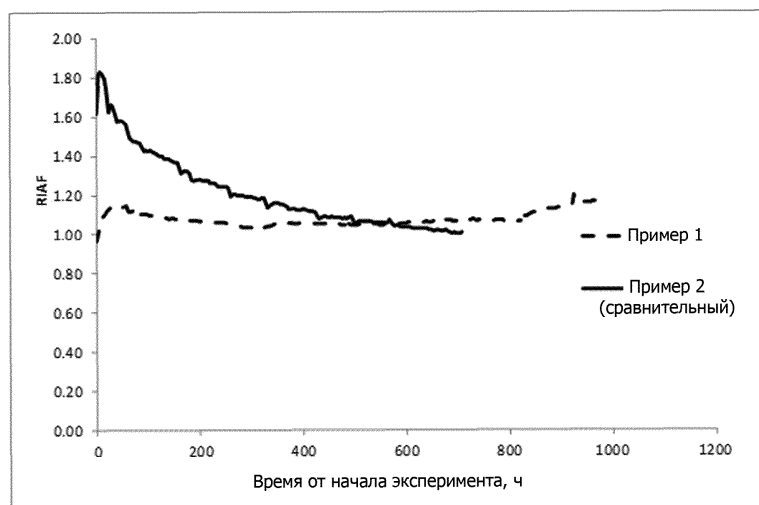
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что начальная концентрация азотсодержащего соединения находится в диапазоне от 0,2 до 20 об.ч/млн, предпочтительно от 0,5 до 15 об.ч/млн, более предпочтительно от 1 до 10 об.ч/млн.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что реактор обеспечивают неподвижным слоем восстановленного катализатора на стадии (а) с помощью восстановления неподвижного слоя предшественника катализатора в реакторе.

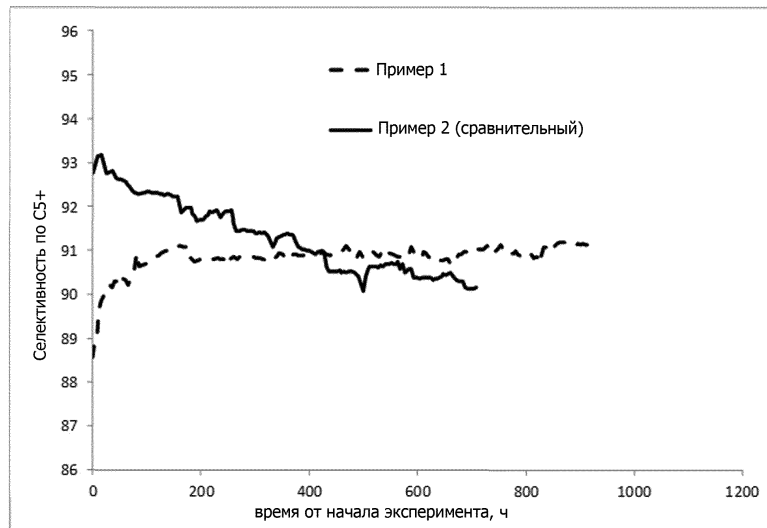
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что неподвижный слой предшественника катализатора восстанавливают с помощью контактирования предшественника катализатора с водородсодержащим газом, содержащим азот или аммиак, при температуре и давлении восстановления.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что водородсодержащий газ содержит азот в диапазоне от 1 до 60 об.%.
11. Способ по п.9, отличающийся тем, что водородсодержащий газ содержит аммиак в диапазоне от 2 до 1000 об.ч/млн.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что катализатор не содержит благородного металла.



Фиг. 1



Фиг. 2