

Настоящее изобретение относится к способу непрерывного получения углеводородов из синтез-газа.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу непрерывного получения углеводородов из газообразных смесей на основе CO и H₂, при помощи технологического способа Фишера-Тропша.

Из научной литературы известно, что технологический способ Фишера-Тропша применяют для получения углеводородов из газовых смесей на основе водорода и монооксида углерода, традиционно известных под названием синтез-газа. Краткий обзор, обобщающий основные работы по синтезу Фишера-Тропша, опубликован в Bureau of Mines Bulletin, 544 (1955) под заголовком "Bibliography of the Fischer-Tropsch Synthesis and Related Processes" Н. С. Anderson, J. L. Wiley, and A. Newell.

В общем, технологический способ Фишера-Тропша опирается на применение шламовых реакторов, обычно применяемых для химических реакций, проводимых в трехфазных системах, в которых газовую фазу барботируют в суспензию твердого вещества в жидкости. Газовая фаза состоит из синтез-газа с молярным соотношением H₂/CO, находящемся в диапазоне от 1 до 3; дисперсионная жидкостная фаза при высокой температуре представляет собой продукт реакции, или в основном линейные углеводороды с большим числом атомов углерода, а твердая фаза представлена катализатором.

Таким образом, продукт реакции, который поступает из реактора, состоит из суспензии, которую необходимо обрабатывать для отделения твердого вещества (катализатора) от жидкой фазы. В то время, как катализатор подают рециклом в реактор синтеза, жидкость подвергают последующей обработке, например гидрокрекингу и/или гидроизомеризации, для получения фракций, представляющих промышленный интерес.

В европейском патенте 609079 описан реактор для проведения реакции Фишера-Тропша, состоящий из барботажной колонны, содержащей суспензию из частиц катализатора, суспендированных в жидком углеводороде. Синтез-газ подают в нижнюю часть реактора, в то время как синтезированный углеводород выводят из верхней части реактора.

Для устранения уноса частиц катализатора реактор оснащен цилиндрическими фильтрующими устройствами, расположенными внутри его верхней части.

В международной патентной заявке WO 97/31693 описан способ отделения жидкости из суспензии твердых частиц, который включает на первом этапе дегазацию суспензии, а на втором этапе - фильтрование суспензии с использованием тангенциального потока. В частности, суспензия поступает из реактора Фишера-Тропша и состоит из синтезированных тяжелых углеводородов, которые уносят частицы катализатора.

Другие примеры способов отделения катализатора, содержащегося в суспензии, поступающей из реактора Фишера-Тропша, описаны в европейском патенте 592176, международной патентной заявке WO 94/16807, британском патенте 2281224, патентах США 4605678 и 5324335 и германском патенте 3245318.

Недостатком, связанным с процессами Фишера-Тропша, например, указанными выше, и, в частности, процессами Фишера-Тропша с использованием катализаторов на основе кобальта, является получение жидких углеводородов, которые при последующих превращениях (гидроизомеризация и/или гидрокрекинг) вызывают изменение рабочих характеристик соответствующих катализаторов.

Заявители неожиданно открыли способ непрерывного получения углеводородов по Фишеру-Тропшу при помощи шламовых реакторов, при котором можно получать продукт реакции, состоящий из твердых парафинов, которые можно далее обрабатывать с целью облагораживания, например, при помощи процессов гидроизомеризации и/или гидрокрекинга, при отсутствии недостатков, известных в настоящее время в данной области техники, то есть без изменения рабочих характеристик соответствующих катализаторов.

Таким образом, задачей настоящего изобретения является способ непрерывного получения углеводородов из синтез-газа, который включает

а) непрерывную подачу синтез-газа, по существу, состоящего из водорода и монооксида углерода в молярном соотношении H₂/CO, находящемся в диапазоне от 1 до 3, в нижнюю часть реактора для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащего катализатор на основе кобальта на носителе, который находится в виде суспензии в продукте реакции;

б) непрерывное выведение из верхней части реактора парового потока, по существу, состоящего из легких продуктов синтеза и непрореагировавшего реакционного газа;

в) непрерывное выведение из реактора тяжелого продукта реакции, по существу, состоящего из жидкой углеводородной фазы, содержащей катализатор, находящийся в суспензии;

г) конденсацию легких углеводородных продуктов и подачу по меньшей мере их части в сборный резервуар, находящийся под давлением и при температуре, превышающей 150°C, а также выгрузку возмозможной остающейся части при комнатной температуре или подачу ее в установку для последующей обработки, например для гидрокрекинга и/или гидроизомеризации;

д) обработку тяжелого продукта реакции с целью разделения, которая включает

д₁) дегазацию;

д₂) первичное отделение жидкости от твердых веществ; и
 д₃) микро/ультрафильтрацию мелких или субмикронных частиц, остающихся в жидкости после первичного разделения, при помощи мембран со средним диаметром пор, находящемся в диапазоне от 0,002 до 0,1 мкм;

е) подачу тяжелого продукта реакции в жидкой фазе, содержащего менее 5 частей на миллион мелких или субмикронных частиц, в установку для дальнейшей обработки, например для гидроизомеризации и/или гидрокрекинга, или его выгрузку и охлаждение до комнатной температуры;

ж) подачу рециклом твердых частиц, поступающих из операций первичного разделения и микро/ультрафильтрации, в реактор, где протекает реакция; и

з) периодическую промывку устройств для разделения и микро/ультрафильтрации путем смывки конденсатом легких углеводородов.

В соответствии со способом, предложенным в настоящем изобретении, реактор для проведения реакции Фишера-Тропша представляет собой барботажный (bubble) реактор, состоящий из сосуда, обычно вертикального, например колонны, внутри которой инициируют химические реакции, происходящие в трехфазных системах, в которых газовую/паровую фазу барботируют через суспензию твердого вещества в жидкости. В данном случае газовая/паровая фаза, по существу, состоит из синтез-газа и легких продуктов реакции в паровой фазе, дисперсионная жидкая фаза представляет собой тяжелый продукт реакции или линейные углеводороды, в основном имеющие большое количество атомов углерода, а твердая фаза представлена катализатором.

Синтез-газ, предпочтительно, поступает из процесса парового реформинга и/или частичного окисления природного газа или других углеводородов в соответствии с реакциями, описанными, например, в патенте США 5645613. В альтернативном случае, синтез-газ может поступать из других процессов, таких как, например, автотермический реформинг, частичное каталитическое окисление (Ч. К. О.) или газификация углерода или других углеродсодержащих веществ высокотемпературным водяным паром, как описано в "Catalysis Science and Technology", Vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

В реакции Фишера-Тропша, по существу, получают две фазы: более легкую фазу в парообразном состоянии, в основном состоящую из смеси легких углеводородов, содержащих от 1 до 25 атомов углерода и имеющих температуру кипения фракции C₅-C₂₅ при атмосферном давлении, равную или меньше примерно 150°C, и побочные продукты реакции, такие как водяной пар, простые эфиры или спирты.

Этот поток вместе с непрореагировавшим реакционным газом охлаждают с целью конденсации и отделения легких углеводородов от воды, образованной в реакции, и других побочных продуктов. По меньшей мере, часть этих жидких углеводородных продуктов, в основном состоящих из смесей углеводородов C₅-C₂₅, собирают в сборном резервуаре, в котором поддерживают более высокое давление, чем в реакторе синтеза, и температуру выше 150°C.

Получаемая вторая фаза, по существу, состоит из твердых парафинов, жидких при температуре реакции, включающих смеси насыщенных линейных углеводородов с большим количеством углеродных атомов. Обычно это смеси углеводородов, которые при атмосферном давлении имеют температуры кипения выше 150°C, например от 160 до 380°C.

Реакцию Фишера-Тропша проводят при температурах внутри реактора, равных или превышающих 150°C, например в диапазоне от 200 до 350°C, и при давлениях внутри реактора в диапазоне от 0,5 до 20 МПа. Более подробно о реакции Фишера-Тропша можно узнать из упомянутой выше публикации в "Catalysis Science and Technology".

Более тяжелая жидкая фаза, выводимая из боковой части реактора, содержит суспензию катализатора. Для осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением можно применять любой катализатор на основе кобальта, активный в реакции Фишера-Тропша. В соответствии с настоящим изобретением, предпочтительный катализатор приготовлен на основе кобальта, диспергированного на твердом носителе, состоящем по меньшей мере из одного оксида элемента, выбранного из одного или более перечисленных ниже элементов: Si, Ti, Al, Zr, Mg. Предпочтительными носителями являются оксид кремния, оксид алюминия или оксид титана.

Кобальт присутствует в катализаторе в количествах в диапазоне от 1 до 50 мас.%, обычно от 5 до 35 мас.% в расчете на общую массу катализатора.

Катализатор, применяемый для осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением, может включать другие дополнительные элементы. Например, он может включать в расчете на его общую массу от 0,05 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 3 мас.% рутения, и от 0,05 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 3 мас.% по меньшей мере третьего элемента, выбранного из элементов третьей группы Периодической таблицы (в соответствии с IUPAC). Катализаторы этого типа описаны в литературе; их описание и способы приготовления также могут быть найдены в европейском патенте 756895.

Другими примерами являются катализаторы также на основе кобальта, но содержащие в качестве промотирующего элемента тантал в количестве 0,05-5 мас.% в расчете на общую массу, предпочтительно 0,1-3%. Эти катализаторы готовят, сначала осаждая соль кобальта на инертный носитель (оксид кремния или оксид алюминия), например, при помощи методики сухой пропитки, с последующей операцией

прокаливания и, возможно, операцией восстановления и пассивирования прокаленного продукта.

На полученный, таким образом, предшественник катализатора осаждают производное тантала (в частности, алкоголяты тантала) предпочтительно при помощи методики влажной пропитки, с последующей операцией прокаливания и, возможно, операцией восстановления и пассивирования.

Независимо от его химического состава, катализатор применяют в виде тонкодисперсного порошка со средним диаметром гранул в диапазоне от 10 до 700 мкм.

Суспензию, выгружаемую из реактора, направляют в установку разделения для отделения твердого вещества от жидкости, которое также включает операцию дегазации и две операции разделения.

Стадия дегазации включает использование вертикального сосуда, в котором суспензия пребывает от 1 до 5 мин, в течение которых захваченный газ и пары высвобождаются через свободную поверхность суспензии. Последняя затем поступает на первую операцию первичного разделения, в которой отделяют твердые частицы размерами порядка микрометра или более.

Первая операция разделения может быть осуществлена при помощи таких устройств, как декантаторы, последовательности фронтальных фильтрующих картриджей, магнитных фильтров и/или других устройств, известных в данной области техники.

По окончании первого разделения субмикронные частицы, т.е. частицы со средними размерами менее 0,1 мкм, возможно, остающиеся в суспензии, удаляют при помощи второй операции разделения, осуществляемой посредством микро/ультрафильтрации. Для специфического применения, например, при температуре от 210 до 240°C и давлении от 5 до 30 бар (0,5-3 МПа), можно применять многоканальные мембраны, изготовленные из керамических материалов, например из оксида алюминия, или оксида циркония, или оксида титана, таких как Membralox[®] или Schumasiv[®] производимых Pall Corporation, или из спеченного порошка стали. Информацию по микро/ультрафильтрации можно найти в руководстве W. S. Winston Ho, K. K. Sirkar "Membrane handbook", Chapman & Hall, 28, 408, 1992 и D. Paulson, "Membranes, the Finest Filtration", Filtration News, 1995.

Далее по потоку после стадии фильтрации жидкая углеводородная фаза, по существу, освобожденная от твердых частиц, которые могут отрицательно влиять на последующие превращения, может быть охлаждена до комнатной температуры и отправлена на хранение в твердом состоянии, или она может быть направлена в установку для последующего превращения (гидрокрекинг и/или гидроизомеризация).

Извлеченные твердые частицы подают рециклом из операции разделения в реактор синтеза в виде концентрированной суспензии. Для снижения вероятности накопления мелких субмикронных частиц в реакторе возможен слив концентрированного потока из установки микро/ультрафильтрации, и, соответственно, добавление свежего катализатора.

По окончании цикла фильтрования установки для фильтрования периодически промывают противотоком при помощи потока легких углеводородов синтеза, отобранных из соответствующего сборного резервуара.

Способ непрерывного получения углеводородов из синтез-газа в соответствии с настоящим изобретением может быть лучше понят при помощи приложенной схемы установки, на которой представлен иллюстративный, но не ограничивающий вариант осуществления изобретения.

На чертеже представлена схема способа, включающая реактор R1, к которому подводят синтез-газ при помощи трубопровода (1). Внутри реактора находится суспензия, состоящая из катализатора, диспергированного в реакционной жидкости, поддерживаемой в перемешиваемом состоянии при помощи барботажа пузырькой синтез-газа, который, поднимаясь вверх, встречает на своем пути частицы катализатора, поддерживает их в виде суспензии и вступает в реакцию. Условия работы реактора могут быть, например, такими как описано в международной патентной заявке WO 03/2246 или во французском патенте 2826294.

Поток газов, по существу, состоящий из непрореагировавшего газа и легких продуктов реакции, выводят из верхней части реактора по трубопроводу (2) и направляют его в секцию охлаждения и конденсации легкой фракции, работающую под давлением, близким к давлению в реакторе синтеза. Эта секция включает первый конденсатор С1, в котором температуру потока доводят примерно до 100°C. Охлажденный поток затем подают по трубопроводу (3) в разделительный сосуд S1, из которого извлекают поток (4), а также побочные продукты реакции, по существу, состоящие из воды, спиртов и простых эфиров (5), и органическую фазу, состоящую из жидких углеводородов (6).

Поток (4) далее охлаждают во втором конденсаторе С2 и доводят до температуры приблизительно 40°C. В этом случае продукт, выходящий из второго конденсатора, поступает во второй разделительный сосуд S2, из которого выводят газовый поток (7), который затем может быть возвращен рециклом в реактор R1 синтеза, а также извлекают побочные продукты реакции (8) и вторую органическую фазу (9), которую соединяют с предыдущей органической фазой (6). Эти органические фазы, образующие получаемую в R1 легкую фракцию, собирают в третьем разделительном сосуде S3, работающем при более низком давлении, чем два предыдущих разделительных сосуда. Здесь удаляют последние возможно присутствующие следы воды (10), в то время как углеводород (органическую фазу) частично удаляют (21), нагревают в теплообменнике С3 и собирают в сборном резервуаре V1, в котором поддерживают давление, превышающее давление в реакторе R1 синтеза. Оставшаяся часть потока легких углеводородов может

быть выгружена по трубопроводу (22) и доведена до комнатной температуры или направлена на последующую обработку, например гидрокрекинг и/или гидроизомеризацию.

Жидкую углеводородную фракцию, получаемую вместе с суспендированным в ней катализатором, отбирают из боковой части реактора R1 по трубопроводу (11). Суспензию сначала подают в дегазатор D, емкость, работающую в непрерывном режиме, где из суспензии высвобождают захваченный газ. Последний выводят из верхней части аппарата и направляют по трубопроводу (12) в секцию конденсации легкой фракции, например, находящуюся по потоку после первого конденсатора C1.

Дегазированную суспензию подают в секцию разделения по трубопроводу (13). Секция разделения включает первую установку F1 для фильтрации, из которой катализатор в виде концентрированной суспензии подают рециклом по трубопроводу 14 в реактор R1 при помощи шламового насоса PS. Последний предпочтительно представляет собой насос для перекачки вязкой жидкости марки "Discflo", состоящий из ряда гладких или слегка волнистых параллельных дисков, установленных на одной оси. Этот агрегат позволяет перекачивать суспензию, действуя на основе принципа вязкого трения, а не при помощи механического действия лопастей, как в традиционных центробежных насосах, что снижает усилие, оказываемое им на катализатор. Профильтрованную жидкость собирают в сосуд V2, откуда затем выводят и при помощи трубопровода (15) направляют в установку F2 микро/ультрафильтрации для отделения субмикронных частиц катализатора, оставшихся в жидкости. На выходе из установки F2 жидкость по существу не содержит твердых частиц и может быть направлена по трубопроводу (16) на охлаждение и хранение, или на дальнейшие стадии переработки, не показанные на схеме, например на операции гидрокрекинга. Мелкие частицы твердого вещества, захваченные при микро/ультрафильтрации, могут быть вновь поданы рециклом в реактор R1 по трубопроводу (17) с помощью шламового насоса PS, или поступать рециклом по трубопроводу (18) в фильтр F2.

Для того чтобы ограничить возможное накопление мелких частиц в реакторе R1, можно осуществлять слив части концентрированного потока, поступающего из F2, через трубопровод (23) и поступление свежего катализатора через (24).

Когда фильтрующая способность установок F1 и F2 для фильтрации значительно понижается, их демонтируют и промывают углеводородной жидкостью, собранной в сосуде V1. В частности, легкий конденсат, поддерживаемый в V1 при температуре, подходящей для промывки фильтров, отбирают посредством двух трубопроводов (19) и (20) и направляют по ним в установки F1 и F2, в которых промывают фильтрующие элементы, также, например, противотоком.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ непрерывного получения углеводородов из синтез-газа, который включает:

а) непрерывную подачу синтез-газа, состоящего, по существу, из водорода и монооксида углерода, в нижнюю часть реактора для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащего катализатор на основе кобальта на носителе, который находится в виде суспензии в продукте реакции;

б) непрерывное выведение из верхней части реактора парового потока, по существу, состоящего из легких продуктов синтеза и непрореагировавшего реакционного газа;

в) непрерывное выведение из реактора тяжелого продукта реакции, по существу, состоящего из жидкой углеводородной фазы, содержащей катализатор, находящийся в суспензии;

г) конденсацию легких углеводородных продуктов и подачу по меньшей мере их части в сборный резервуар, находящийся под давлением при температуре, превышающей 150°C, а также выгрузку возможно остающейся части при комнатной температуре или подачу ее в установки для последующей обработки;

д) обработку тяжелого продукта реакции с целью разделения, включающую:

д₁) дегазацию;

д₂) первичное отделение жидкости от твердых веществ; и

д₃) микро/ультрафильтрацию мелких или субмикронных частиц, остающихся в жидкости после первичного разделения, при помощи мембран со средним диаметром пор, находящемся в диапазоне от 0,002 до 0,1 мкм;

е) подачу тяжелого продукта реакции в жидкой фазе, содержащего менее 5 частей на миллион мелких или субмикронных частиц, в установки для дальнейшей обработки, или его выгрузку и охлаждение до комнатной температуры;

ж) подачу рециклом твердых частиц, поступающих из операций первичного разделения и микро/ультрафильтрации, в реактор, где протекает реакция; и

з) периодическую промывку устройств для разделения и микро/ультрафильтрации путем смывки конденсатом из легких углеводородов.

2. Способ по п.1, в котором реактор для проведения реакции Фишера-Тропша представляет собой барботажный реактор, состоящий из сосуда, внутри которого инициируют химические реакции, происходящие в трехфазных системах, в которых газовую/паровую фазу барботируют через суспензию твердого вещества в жидкости.

3. Способ по п.1 или 2, в котором газовая/паровая фаза по существу состоит из синтез-газа и легких продуктов реакции в парообразном состоянии, дисперсионная жидкая фаза представляет собой тяжелый продукт реакции или линейные углеводороды, в основном имеющие большое количество атомов углерода, а твердая фаза представлена катализатором.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором легкие продукты реакции, по существу, состоят из смеси углеводородов, содержащих от 1 до 25 атомов углерода и имеющих температуру кипения фракции C_5-C_{25} при атмосферном давлении, равную или меньше примерно $150^{\circ}C$.

5. Способ по любому из пп.1-3, в котором тяжелый продукт реакции, по существу, состоит из твердых парафинов, жидких при температуре реакции, включающих смеси насыщенных линейных углеводородов с большим количеством углеродных атомов, имеющих при атмосферном давлении температуру кипения выше $150^{\circ}C$.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реакцию Фишера-Тропша проводят при температурах внутри реактора, равных или превышающих $150^{\circ}C$, и при давлении внутри реактора в диапазоне от 0,5 до 20 МПа.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор приготовлен на основе кобальта, диспергированного на твердом носителе, выбранном по меньшей мере из одного оксида одного или более из следующих элементов: Si, Ti, Al, Zr, Mg.

8. Способ по п.7, в котором кобальт присутствует в количествах, составляющих от 1 до 50 мас.% в расчете на общую массу катализатора.

9. Способ по п.7 или 8, в котором катализатор включает, в расчете на его общую массу, от 0,05 до 5 мас.% рутения и от 0,05 до 5 мас.% по меньшей мере третьего элемента, выбранного из элементов третьей группы Периодической таблицы.

10. Способ по п.7 или 8, в котором катализатор включает в качестве промотирующего элемента тантал в количестве 0,05-5 мас.% в расчете на общую массу.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор используют в виде тонкодисперсного порошка со средним диаметром гранул в диапазоне от 10 до 700 мкм.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию дегазации осуществляют в вертикальном сосуде, в котором суспензия пребывает в течение времени от 1 до 5 мин.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором операцию первичного отделения осуществляют при помощи устройств, выбираемых из декантаторов, последовательностей фронтальных фильтрующих картриджей, магнитных фильтров.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором микро/ультрафильтрация происходит при температуре в пределах от 210 до $240^{\circ}C$ и давлении от 5 до 30 бар, в присутствии многоканальных мембран, изготовленных из оксида алюминия, оксида циркония, оксида титана или из спеченной стали.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором твердые частицы, извлеченные из установки для первичного фильтрования или микро/ультрафильтрации, подают рециклом в реактор синтеза в виде концентрированной суспензии.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по окончании цикла фильтрования установки для фильтрования периодически промывают противотоком при помощи потока легких углеводородов синтеза, отобранных из соответствующего сборного резервуара.

