

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040857**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.05

(51) Int. Cl. **C10G 2/00 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201991052

(22) Дата подачи заявки
2017.10.27

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **16195974.7**

(56) **US-A1-2016208175**

(32) **2016.10.27**

WO-A1-0207872

(33) **EP**

US-A1-2004044090

(43) **2019.09.30**

WO-A1-2007000506

(86) **PCT/EP2017/077572**

(87) **WO 2018/078082 2018.05.03**

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

(72) Изобретатель:
**Доггером Роналд Ян, Ван Дер Лан
Герард Питер, Четтоуф Абдеррахман
(NL)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов из синтез-газа в трехфазном реакторе, причем указанный реактор содержит верхнюю, среднюю и нижнюю часть, при этом нижняя и верхняя части гидравлически связаны с помощью одного или нескольких трубок реактора, причем одна или более реакторных трубок содержат беспорядочно сложенные каталитические тела, которые удерживаются неподвижно в трубке реактора, а реактор, по меньшей мере, частично заполнен жидкой средой, причем указанный способ включает этапы: (i) введение синтез-газа в реактор через нижнюю часть и (ii) контактирование синтез-газа с неподвижным катализатором для каталитического превращения синтез-газа при повышенной температуре, чтобы получить газообразные в нормальных условиях, жидкие в нормальных условиях и необязательно твердые в нормальных условиях углеводороды из синтез-газа; (iii) удаление газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов; причем каталитические тела имеют открыто-ячеистую пенную структуру.

B1

040857

040857

B1

Область техники

Данное изобретение относится к способу получения газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях, и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов из синтез-газа.

Уровень техники

Процесс Фишера-Тропша может быть использован для конверсии углеводородного исходного сырья в жидкие и/или твердые углеводороды. Исходный материал (например, природный газ, попутный газ и/или метан угольных пластов, остаточные нефтяные фракции, уголь) на первом этапе превращается в смесь водорода и оксида углерода (эту смесь часто называют синтез-газом или сингазом). На втором этапе синтез-газ преобразуется на подходящем катализаторе при повышенной температуре и давлении в парафиновые соединения в диапазоне от метана до высокомолекулярных соединений, содержащих до 200 атомов углерода, или при особых обстоятельствах даже больше.

Для проведения реакции Фишера-Тропша были разработаны многочисленные типы реакторных систем. Например, реакторные системы Фишера-Тропша включают реакторы с неподвижным слоем, особенно многотрубные реакторы с неподвижным слоем, реакторы с псевдооживленным слоем, такие как реакторы с увлеченным псевдооживленным слоем, реакторы с неподвижным псевдооживленным слоем, реакторы с суспензионным слоем, такие как трехфазные барботажные колонны с суспензией и реакторы с кипящим слоем. Реакция Фишера-Тропша является сильно экзотермической и чувствительной к температуре, в результате чего требуется тщательный контроль температуры для поддержания оптимальных условий работы и желаемой селективности по углеводородному продукту. Принимая во внимание очень высокую теплоту реакции, которая характеризует реакцию Фишера-Тропша, характеристики теплопередачи и механизмы охлаждения реактора очень важны для эффективного отвода тепла из реактора и предотвращения возможных скачков температуры и получения оптимального состояния продукта. Теплопередача реактора с неподвижным слоем, работающего в капельном режиме, ограничена из-за высокого удержания газа (низкая теплоемкость), относительно низкой массовой скорости и небольшого размера частиц катализатора. Однако если попытаться улучшить теплопередачу за счет увеличения скорости газа (и, следовательно, температуры реактора), можно получить более высокую конверсию CO, но может возникнуть чрезмерное падение давления в реакторе, что ограничивает коммерческую конкурентоспособность. Увеличение производительности реактора за счет увеличения пропускной способности газа и конверсии CO может также привести к увеличению радиальных градиентов температуры. Для термостабильности и эффективного отвода тепла трубки реактора Фишера-Тропша с неподвижным слоем должны иметь диаметр менее 10 см и предпочтительно меньше.

Желательное использование высокоактивных катализаторов в реакторах Фишера-Тропша с неподвижным слоем еще больше усложняет ситуацию. Ограниченные характеристики теплопередачи делают возможными локальные разгоны (горячие точки), что может привести к локальной дезактивации катализатора. Во избежание побочной реакции максимальная температура внутри реактора должна быть ограничена. Кроме того, наличие температурных градиентов в радиальном и осевом направлениях означает, что часть катализатора работает в неоптимальных условиях. Коммерческие реакторы с неподвижным слоем и трехфазные суспензионные реакторы обычно используют кипящую воду для отвода тепла реакции. В конструкции с неподвижным слоем отдельные реакторные трубки расположены внутри рубашки, содержащей воду/пар. Тепло реакции повышает температуру слоя катализатора в каждой трубке. Эта тепловая энергия передается на стенку трубки, заставляя кипеть воду в окружающей рубашке. В суспензионном реакторе охлаждающие трубки наиболее удобно размещены в объеме суспензии, и тепло передается от жидкой непрерывной матрицы к стенкам трубок. Производство пара внутри трубок обеспечивает необходимое охлаждение. Пар, в свою очередь, может использоваться для целей отопления или для привода паровой турбины.

Присутствие текучего газа-реагента в реакторе, наполненном жидкостью, улучшает проводимость радиального слоя и коэффициенты теплопередачи в стенке, что приводит к эффективному отводу тепла и регулированию температуры. Потенциальное ограничение системы с капельным слоем (а также любого реактора с неподвижным слоем) - падение давления, связанное с работой при высоких массовых скоростях. Заполненные газом поры (пористость слоя) в неподвижных слоях (обычно менее 0,50), а также размер и форма частиц катализатора не допускают высоких массовых скоростей без чрезмерных перепадов давления. Следовательно, скорость конверсии на единицу объема реактора ограничена отводом тепла и падением давления. Увеличение размера частиц катализатора и более высокие массовые скорости потока улучшают скорости теплопередачи для данного падения давления. Однако потеря селективности катализатора и более низкая эффективность катализатора могут сделать непривлекательным применение этого способа.

Трехфазные суспензионные реакторы с барботажной колонной потенциально обладают преимуществами по сравнению с конструкцией с неподвижным слоем с точки зрения характеристик теплопередачи. Такие реакторы обычно содержат небольшие частицы катализатора в жидкой непрерывной матрице. Синтез-газ барботируется, поддерживая суспензию частиц катализатора и обеспечивая реагенты. Перемещение непрерывной жидкой матрицы способствует передаче тепла для достижения высокой коммерческой производительности. Частицы катализатора движутся в жидкой непрерывной фазе, что приводит

к эффективной передаче тепла, генерируемого частицами катализатора, к охлаждающим поверхностям. Большой запас жидкости в реакторе обеспечивает высокую тепловую инерцию, которая помогает предотвратить быстрое повышение температуры, которое может привести к тепловому разгону.

Недостатком такой системы является то, что частицы катализатора должны быть удалены из продуктов реакции, поскольку по крайней мере часть продуктов реакции находится в жидкой фазе в условиях реактора. Это разделение обычно выполняется с использованием внутренней или внешней системы фильтрации. Другими проблемами, связанными с использованием взвешенных частиц катализатора, являются неравномерное распределение катализатора по всему реактору (с побочными эффектами при охлаждении), образование пены и истирание катализатора.

Сущность изобретения

Данное изобретение относится к способу получения газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях, и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов из синтез-газа в трехфазном реакторе. Трехфазный реактор, содержащий верхнюю, среднюю и нижнюю часть, в которой нижняя и верхняя части гидравлически связаны через одну или несколько трубок реактора. Одна или несколько реакторных трубок содержат случайно расположенные каталитические тела, которые неподвижно удерживаются в реакторной трубке. Реактор, по меньшей мере, частично заполнен жидкой средой. Указанный способ включает этапы:

- (i) введения синтез-газа в реактор через нижнюю часть,
 - (ii) контактирования синтез-газа с неподвижным катализатором для каталитического превращения синтез-газа при повышенной температуре, чтобы получить газообразные в нормальных условиях, жидкие в нормальных условиях, и необязательно твердые в нормальных условиях углеводороды из синтез-газа;
 - (iii) удаления газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов;
- при этом каталитические тела имеют открыто-ячеистую пенную структуру.

Подробное описание сущности изобретения

Авторы данного изобретения обнаружили, что с помощью способа данного изобретения высокая селективность по C5+ может быть достигнута в реакции Фишера-Тропша даже при низком давлении синтез-газа и высокой температуре. Следовательно, способ согласно данному изобретению имеет повышенную селективность по отношению к углеводородам с более длинной молекулярной цепочкой по сравнению со способами предшествующего уровня техники, используемыми в данное время. Эти коммерческие способы известного уровня техники основаны на реакторах с неподвижным слоем, в которых синтез-газ стекает вниз по трубкам реактора, заполненным частицами катализатора, или реакторами со слоем суспензии.

Кроме того, было обнаружено, что хорошая селективность и конверсия CO могут быть получены в более широком диапазоне соотношения H_2/CO в синтез-газе, чем для способов предшествующего уровня техники, основанных на реакторах с неподвижным слоем или обычных суспензионных реакторах. Катализатор согласно данному изобретению также допускает более высокие уровни инертных соединений (таких как N_2) в синтез-газе. Преимущественно менее строгие требования к синтез-газу позволяют применять расположенные выше по течению установки (реактора Фишера-Тропша), такие как установка для производства синтез-газа, отвечающие менее строгим требованиям. Такие преимущества в основном обусловлены очень ограниченными внутренними диффузионными ограничениями, применением тонкого каталитического слоя и высокими коэффициентами теплопередачи.

Как уже упоминалось, реакция Фишера-Тропша является экзотермической. Преимущество данного изобретения состоит в том, что хорошая передача тепла от внутренней части трубок к стенке трубки обеспечивается движением жидкой среды через пористые структуры. Таким образом, среда может переносить тепло от пористых структур к стенкам трубки реактора. Благодаря такой хорошей теплопередаче из трубок могут использоваться трубки диаметром до 12,7 см (5 дюймов). Предпочтительно максимальный диаметр трубки составляет 10,2 см (4 дюйма), а наиболее предпочтительно максимальный диаметр трубки равен 7,62 см (3 дюйма).

В изобретении используются случайно расположенные частицы. Эти случайно расположенные частицы получают заливанием структурированных тел в реакторные трубки. Поскольку могут быть использованы реакторные трубки, имеющие больший диаметр, можно легко загружать реакторы промышленного масштаба. Кроме того, эти структуры также легко выгружаются из реактора, поскольку их можно удалить с нижней части реактора, позволяя им вытекать из трубок. Это прямо противоположно тому, что возможно при использовании монолитных катализаторов, которые должны быть помещены вручную в каждую трубку, поскольку они должны быть точно установлены в каждой трубке.

Частицы, используемые в данном изобретении, предпочтительно имеют форму диска/цилиндра, сферы, прямоугольника, квадрата или многогранную форму (включая полурегулярную и правильную многогранную) формы. Эти формы включают шестиугольник, додекаэдр, икосаэдр, кубоктаэдр или икосидодекаэдр. Эти формы обеспечивают хорошую случайную укладку частиц. Предпочтительно размер частиц составляет по меньшей мере 5 мм. В данной заявке под размером тела катализатора подразумева-

ется наибольшее расстояние, измеряемое по прямой линии внутри частицы.

Под обычно газообразными, обычно жидкими и обычно твердыми углеводородами, в которые должен быть конвертирован синтез-газ, подразумеваются углеводороды, которые являются соответственно газообразными, жидкими и твердыми при комнатной температуре и давлении около 1 атм.

Способ согласно данному изобретению для получения газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов из синтез-газа в трехфазном реакторе.

Трехфазный реактор содержит верхнюю, среднюю и нижнюю части, где нижняя и верхняя части гидравлически связаны через одну или несколько реакторных трубок. Одна или несколько реакторных трубок содержат случайно расположенные каталитические тела, которые неподвижно удерживаются в реакторной трубке. Реактор, по меньшей мере, частично заполнен жидкой средой.

Способ по данному изобретению включает этап (i) введения синтез-газа в реактор через нижнюю часть реактора. Синтез-газ предоставляется таким образом, что синтез-газ барботируется через жидкость в трубки. При желании синтез-газ подается непосредственно в трубки.

Способ дополнительно включает этап (ii) контактирования синтез-газа со стационарным катализатором для каталитического превращения синтез-газа при повышенной температуре с получением газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и необязательно твердых в нормальных условиях углеводородов. Когда синтез-газ движется вверх через реактор, он вступает в контакт со случайно расположенными катализаторами. Поскольку синтез-газ контактирует со структурой катализатора, монооксид углерода и водород превращаются в углеводороды.

На этапе (iii) газообразных в нормальных условиях, жидких в нормальных условиях и необязательно твердых в нормальных условиях углеводороды выводятся из реактора.

Катализаторы, присутствующие в трубках реактора, имеют открыто-ячеистую пенную структуру. Под открыто-ячеистой пенной структурой подразумевается, что смежные ячейки (такие как полости) в пене связаны друг с другом так, что текучая среда может течь из одной ячейки в другую. Поскольку соседние ячейки в пене с открытыми порами связаны друг с другом, текучая среда может протекать через частицу катализатора согласно данному изобретению. Под пеной также подразумеваются губчатые структуры. Открыто-ячеистая пенная структура не включает соты и/или монолиты или любые другие формы, которые полностью закрыты в одном или нескольких направлениях. Предпочтительно используются открытые структуры, особенно сетки, губки или тканые структуры, особенно маты. Открытая структура во всех направлениях поддерживает практически невозмущенный поток газа и жидкости. Таким образом, корректирующее перемещение газа и жидкости возможно во всех направлениях.

Плотность пор выражается в порах на дюйм (ppi) или порах на см (ppc). Плотность пор обеспечивается производителями вспененного материала. Эти структуры коммерчески доступны. Вспененный материал или вспененные структуры также могут называться пористым материалом подложки.

Пенные структуры, подходящие для данного изобретения, могут быть получены в соответствии с патентом США № 2014/004259. В аспекте изобретения шероховатость поверхности вспененных структур составляет по меньшей мере 50 мкм. В аспекте изобретения шероховатость поверхности лежит в диапазоне от 50 до 200 мкм. Шероховатость поверхности материала подложки достигается за счет спеченных частиц порошка на более гладкой предшествующей пене. Степень шероховатости поверхности определяется конфокальной лазерной спектроскопией. Под шероховатостью поверхности подразумевается, что поверхности, определяющие структуру с открытыми порами, имеют текстуру. Это обеспечивает хорошее прилипание покрытия, содержащего каталитически активный компонент, к структуре пены. Авторы изобретения обнаружили, что, к удивлению, покрытие остается в основном на месте в жестких условиях реакции Фишера-Тропша. Следовательно, поверхность не определяется окружностью частицы пены.

Шероховатость поверхности вспененных структур, используемых в данном изобретении, не достигается травлением. Травление обеспечивает меньшую шероховатость поверхности, чем требуется для данного изобретения. Травление обеспечивает шероховатость поверхности в диапазоне, измеряемом ангстремами. В случае использования вспененных структур, шероховатость которых достигнута с помощью травления, требуется дополнительный буферный слой или адгезионный слой, чтобы заставить каталитический слой в достаточной степени прилипнуть к структуре. Эти дополнительные слои имеют коэффициент теплового расширения, отличающийся от коэффициента теплового расширения структуры пены. Разница в тепловом расширении приводит к растрескиванию дополнительного слоя в случае нагрева слоистой структуры. Это делает данные пены непригодными для применения в экзотермических реакциях.

Шероховатость поверхности не менее 50 мкм позволяет наносить каталитически активный материал непосредственно на структуру пены. Преимущество этого непосредственного применения состоит в том, что оно упрощает покрытие структуры пены. Кроме того, поскольку каталитически активный материал прилипает непосредственно к пенной структуре, истирание во время транспортировки и использования уменьшается по сравнению с травленными пенными структурами.

Материал подложки выбирается из металлического сплава или керамического материала. Материал подложки имеет по меньшей мере 15 пор на дюйм. Такие материалы обеспечивают частицы катализатора

хорошей структурной прочностью, в то время как они имеют пористую структуру, которая позволяет текучей среде протекать через материал, и достаточно места для образования требуемого количества каталитически активных материалов. В случае использования металлического сплава в качестве материала подложки получают тело катализатора с хорошей теплопроводностью.

Хорошая теплопроводность в сочетании с работой в режиме полного заполнения позволяет эффективно переносить тепло, генерируемое в центре реакционной трубки, к стенке трубки реактора как за счет собственной проводимости, так и за счет передачи тепла от частицы к жидкости и от жидкости к стенке трубки. Тепло в основном передается из трубок жидкостью, когда она протекает через трубку. Этот перенос тепла снижает риск перегрева частиц катализатора, приводящего к сокращению срока службы катализатора. Это дополнительно ограничивает вероятность теплового разгона (неконтролируемый нагрев реактора).

Каталитически активный материал присутствует на поверхности материала пористой подложки. Это обеспечивает хорошую доступность каталитически активного материала во время реакции Фишера-Тропша как снаружи, так и внутри тела катализатора.

Поскольку каталитические тела удерживаются в трубке во время реакции Фишера-Тропша, они не могут попасть в поток продукта. Если размер частиц слишком мал, то есть размер частиц, используемых в обычных суспензионных реакторах Фишера-Тропша, частицы не могут удерживаться в трубке реактора в достаточной степени, чтобы предотвратить выход некоторых частиц из трубки реактора или реактора. В известных суспензионных реакторах используются сложные фильтрующие системы для фильтрации частиц катализатора из потока продукта. Преимущественно для данного изобретения эти сложные системы фильтров не требуются.

Жидкость в реакторе предпочтительно представляет собой парафиновый воск Фишера-Тропша. Другими вариантами являются коммерчески доступный SX70 (Shell), который является предпочтительным для запуска реактора.

В аспекте данного изобретения способ включает до стадии подачи жидкости в реактор по меньшей мере фазу активации. Синтез Фишера-Тропша предпочтительно проводят при температуре в диапазоне от 125 до 350°C, более предпочтительно от 175 до 275°C, наиболее предпочтительно от 200 до 260°C. Давление предпочтительно составляет от 5 до 150 бар абс., более предпочтительно от 5 до 80 бар абс.

Водород и монооксид углерода (синтез-газ) обычно подают в суспензионный реактор в молярном соотношении в диапазоне от 0,4 до 2,5. Предпочтительно молярное отношение водорода к оксиду углерода находится в диапазоне от 1,0 до 2,5.

Условия, которые должны использоваться в способе согласно изобретению, очень похожи на условия в суспензионном реакторе. Гидродинамические свойства реактора в соответствии с изобретением очень похожи на свойства реактора с газовой/жидкостной барботажной колонной. Это достигается благодаря очень открытой структуре каталитической структуры, особенно очень открытой структуре внутри каталитических элементов во всех направлениях. Падение давления в реакторе согласно изобретению будет равно статическому давлению в реакторе плюс 2 бара, предпочтительно статическое давление плюс 1 бар, более предпочтительно статическое давление плюс 0,5 бар. Это более или менее эквивалентно барботажной (суспензионной) колонне.

Часовая объемная скорость подачи газа может варьироваться в широких пределах и обычно находится в диапазоне от 500 до 20000 н.л./л/ч, предпочтительно в диапазоне от 700 до 10000 н.л./л/ч (по отношению к объему пористых каталитических элементов и промежутков между ними).

Предпочтительно поверхностная скорость газового потока синтез-газа находится в диапазоне от 0,5 до 50 см/с, предпочтительно в диапазоне от 5 до 35 см/с, более предпочтительно от 10 до 30 см/с, относительно поперечного сечения структуры катализатора (т.е. поперечное сечение реактора минус поперечное сечение, занимаемое охлаждающими трубками и любыми другими внутренними компонентами). Число Пекле в газовой фазе составляет по меньшей мере 0,1 м²/с, предпочтительно 0,2 м²/с, более предпочтительно 0,5 м²/с. Число Пекле может быть рассчитано из коэффициента дисперсии газовой фазы, коэффициент дисперсии которого можно измерить, например, с помощью экспериментов с радиоактивным индикатором. См., например L-S. Fan, Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering (1989), Chapter 4. В случае если число Пекле слишком мало, высота суспензии может быть увеличена и/или может быть увеличена скорость газа. Также можно воспользоваться возможностью отделения реактора. Реакцию предпочтительно проводят в режиме коалесцированных пузырьков. Этот режим будет иметь место при поверхностных скоростях газа по меньшей мере 7 см/с, предпочтительно 10 см/с, при диаметре колонны по меньшей мере 25 см, предпочтительно по меньшей мере 40 см/с.

Обычно поверхностная скорость жидкости поддерживается в диапазоне от 0,001 до 4,00 см/с, включая получение жидкости в результате реакции Фишера-Тропша. Понятно, что предпочтительный диапазон может зависеть от предпочтительного режима работы. В соответствии с предпочтительным вариантом реализации изобретения поверхностная скорость жидкости поддерживается в диапазоне от 0,005 до 1,0 см/с.

В соответствии с одним аспектом данного изобретения молярное отношение водорода и монооксида углерода синтез-газа находится в диапазоне от 0,4 до 2,5, предпочтительно от 1,0 до 2,4. Это делает

технологии пригодной для выполнения конверсии синтез-газа, полученного из всех видов углеродсодержащего сырья, таких как уголь, природный газ, попутный газ, биомасса, отходящий газ с химических заводов и отходы.

Согласно одному аспекту жидкая среда выводится из верхней части реактора. Поскольку процесс продолжается после запуска реактора, количество жидкости в реакторе увеличивается из-за превращения CO и H₂ в углеводороды. В аспекте изобретения уровень жидкой среды контролируется, и, если уровень жидкой среды достигает заданного значения, жидкость отбирают, чтобы понизить уровень или поддерживать жидкость на заданном уровне. Следовательно, в одном аспекте изобретения газообразные в нормальных условиях, жидкие в нормальных условиях и необязательно твердые в нормальных условиях углеводороды, по меньшей мере, частично удаляются путем удаления жидкой среды.

В аспекте изобретения жидкая среда отбирается только на этапе (iii), когда жидкая среда в реакторе достигает заданного уровня.

В одном аспекте данного изобретения на этапе (iii) газообразные в нормальных условиях, жидкие в нормальных условиях и необязательно твердые в нормальных условиях углеводороды, по меньшей мере, частично отводимые из реактора в виде газа. Указанный газ может содержать углеводороды, а вместе с ними и другие соединения, такие как вода, диоксид углерода, оксид углерода, водород и азот. Углеводороды могут быть отделены от других компонентов в газе и подвергнуты дальнейшей обработке, такой как гидрокрекинг. Другой ингредиент может быть возвращен в реактор Фишера-Тропша или другие процессы для дальнейшей обработки.

В одном аспекте данного изобретения по меньшей мере часть жидкой среды, отводимой из верхней части реактора, вводится в нижнюю часть реактора. Это обеспечивает хорошую циркуляцию жидкой среды через реакторные трубки, обеспечивая хорошую теплопередачу от пористых структур к стенкам реакторных трубок. Далее эта циркуляция помогает транспортировать продукт в верхнюю часть реактора.

В аспекте изобретения жидкую среду, отводимую из реактора, фильтруют. Среда может содержать частицы, происходящие, например, из пористых структур в трубках реактора. Эти частицы, например, генерируются во время загрузки структур в трубки.

В одном аспекте данного изобретения реактор содержит множество трубок реактора и синтез-газ подается в каждую трубку реактора. Синтез-газ предпочтительно подается в каждую трубку отдельно распределителем, находящимся в нижней части реактора. Подача синтез-газа в каждую трубку способствует низкому перепаду давления.

В аспекте изобретения средняя часть реактора снабжена охлаждающей средой.

В аспекте изобретения часовая объемная скорость подачи газа находится в диапазоне от 500 до 20000 н.л./л/ч и предпочтительно в диапазоне от 700 до 10000 н.л./л/ч. (со ссылкой на объем пористых каталитических элементов и промежутки между ними).

В одном аспекте данного изобретения способ осуществляют при температуре в диапазоне от 125 до 350°C, предпочтительно от 175 до 275°C и более предпочтительно от 200 до 260°C и давлении от 5 до 150 бар абс., предпочтительно от 5 до 80 бар абс.

Предпочтительно поверхностная скорость газа синтез-газа находится в диапазоне от 0,5 до 50 см/с, предпочтительно в диапазоне от 5 до 35 см/с, более предпочтительно от 10 до 30 см/с, относительно поперечного сечения, структуры катализатора (т.е. поперечное сечение реактора минус поперечное сечение, занимаемое охлаждающими трубками и любыми другими внутренними компонентами). Число Пекле в газовой фазе составляет по меньшей мере 0,1 м²/с, предпочтительно 0,2 м²/с, более предпочтительно 0,5 м²/с. Число Пекле может быть рассчитано из коэффициента дисперсии газовой фазы, коэффициент дисперсии которого можно измерить, например, с помощью экспериментов с радиоактивным индикатором. См., например, L-S. Fan, Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering (1989), Chapter 4. В случае, если число Пекле слишком мало, высота суспензии может быть увеличена и/или может быть увеличена скорость газа. Также возможно отделение реактора. Реакцию предпочтительно проводят в режиме коалесцированных пузырьков. Этот режим будет иметь место при поверхностных скоростях газа по меньшей мере 7 см/с, предпочтительно 10 см/с, при диаметре колонны по меньшей мере 25 см, предпочтительно по меньшей мере 40 см/с.

Как правило, поверхностная скорость жидкости поддерживается в диапазоне от 0,001 до 4,00 см/с, включая получение жидкости в результате реакции Фишера-Тропша. Понятно, что предпочтительный диапазон может зависеть от предпочтительного режима работы.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления поверхностная скорость жидкости поддерживается в диапазоне от 0,005 до 1,0 см/с.

Изобретение будет объяснено далее с помощью следующих неограничивающих примеров. Прилагаемая формула изобретения является неотъемлемой частью данного описания и включена посредством этой ссылки.

Примеры

Эксперимент 1 (изобретение).

Данное изобретение будет дополнительно проиллюстрировано следующим неограничивающим

примером.

Подготовили суспензию для покрытия вспененных структур с катализатором для процесса Фишера-Тропша. Смесь на водной основе, содержащая все основные ингредиенты, была приготовлена путем смешивания, чтобы все компоненты были хорошо распределены по раствору для получения гомогенной и стабильной суспензии катализатора.

Партию металлопены покрывали добавлением избытка суспензии катализатора. Пены были пропитаны суспензией, и для облегчения пропитки был применен вакуум, как указано в патенте США № 8497224. Избыток суспензии удаляли центробежной силой. Получается тонкий слой катализатора. Слой катализатора закрепляют на поверхности пены путем сушки и прокаливания. Для достижения цели загрузки катализатора последовательность нанесения покрытия может повторяться несколько раз, но также это может быть сделано за один этап.

Покрытые конструкции загружаются в реакторную трубку. После активации реактор впоследствии заполняли жидким воском. Впоследствии синтез-газ был введен в нижнюю часть реактора.

Реактор работал в дифференциальных условиях. Условия, в которых работал реактор, перечислены в таблице.

Селективность C5+ выражена в мас.%, а объемная производительность STY (space-time yield) определяется как количество углеводорода C1+, произведенного в граммах на литр реактора в час.

Как видно из таблицы, случайно упакованные частицы обеспечивают хорошую селективность по C5+ в различных условиях процесса.

Условие	1	2
Общее давление (бар)	36	36
Давление синтез-газа (бар)	23	21
Температура (°C)	213	229
H ₂ /CO [моль/моль]	1,85	1,51
C5+ селективность (масс. %)	87,9	90
Объемная производительность (г/л реактор/час)	69	130

Хотя изобретение было описано с точки зрения того, что в данное время считается наиболее практичными и предпочтительными вариантами осуществления изобретения, следует понимать, что описание не должно ограничиваться раскрытыми вариантами осуществления изобретения. Оно предназначено охватывать различные модификации, комбинации и аналогичные варианты, включенные в объем и сущность формулы изобретения, объем которой следует широко интерпретировать, таким образом, чтобы охватить все такие модификации и аналогичные структуры. Данное описание включает в себя любой и все варианты осуществления следующей формулы изобретения.

Следует также понимать, что различные изменения могут быть сделаны без отхода от сущности изобретения. Такие изменения также неявно включены в описание. Они все еще подпадают под объем данного изобретения. Следует понимать, что данное описание предназначено для получения патента, охватывающего множество аспектов изобретения как независимо, так и в виде общей системы и в обоих способах и устройствах.

Любые патенты, публикации или другие ссылки, упомянутые в данной патентной заявке, включены в полном объеме посредством ссылки. Кроме того, что касается каждого используемого термина, следует понимать, что, если его использование в этой заявке несовместимо с такой интерпретацией, общие словарные определения следует понимать как включенные для каждого термина и всех определений, альтернативных терминов и синонимов, таких как содержащиеся в по меньшей мере одном из стандартных технических словарей, признанных специалистами в данной области техники.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения газообразных в нормальных условиях углеводородов и жидких в нормальных условиях углеводородов из синтез-газа в трехфазном реакторе, при этом указанный реактор содержит верхнюю, среднюю и нижнюю часть, причем верхняя и нижняя части гидравлически связаны с помощью одной или нескольких реакторных трубок, при этом одна или несколько реакторных трубок содержат произвольно уложенные каталитические тела, удерживаемые стационарно в реакторной трубке, а реактор, по меньшей мере, частично заполнен жидкой средой, при этом указанный способ включает этапы:

- (i) введение синтез-газа в реактор через нижнюю часть реактора;
- (ii) контактирование синтез-газа с неподвижным катализатором для каталитического превращения синтез-газа при повышенной температуре, чтобы получить газообразные в нормальных условиях углеводороды и жидкие в нормальных условиях углеводороды из синтез-газа;
- (iii) удаление газообразных в нормальных условиях углеводородов и жидких в нормальных условиях углеводородов;

причем произвольно упакованные каталитические тела содержат материал подложки, состоящий из металлического сплава, и покрытие, содержащее каталитически активный компонент, и имеют открыто-ячеистую пенную структуру, в которой смежные ячейки в пене связаны друг с другом так, что текучая среда может течь из одной ячейки в другую; и

причем указанная пенная структура имеет шероховатость поверхности в диапазоне от 50 до 200 мкм и плотность пор по меньшей мере 15 пор на дюйм.

2. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что молярное отношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,4 до 2,5, предпочтительно от 1,0 до 2,4.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что жидкая среда отводится из верхней части реактора.

4. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что по меньшей мере часть жидкой среды, отводимой из верхней части реактора, вводится в нижнюю часть реактора.

5. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что жидкую среду фильтруют.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что реактор содержит множество трубок реактора и синтез-газ подается в каждую трубку реактора.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на этапе (iii) газообразные в нормальных условиях углеводороды и жидкие в нормальных условиях углеводороды, по меньшей мере, частично выводятся путем вывода жидкой среды.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что жидкая среда выводится только на этапе (iii) в случае, когда жидкая среда в реакторе достигает предварительно заданного уровня.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на этапе (iii) газообразные в нормальных условиях углеводороды и жидкие в нормальных условиях углеводороды являются, по меньшей мере, частично выведенными в виде газа.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что средняя часть реактора снабжена охлаждающей средой.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что часовая объемная скорость подачи газа составляет от 500 до 20000 н.л./л/ч, предпочтительно от 700 до 10000 н.л./л/ч.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ проводят при температуре в диапазоне от 125 до 350°C, предпочтительно от 175 до 275°C и более предпочтительно от 200 до 260°C, и давлении от 5 до 150 бар абс., предпочтительно от 5 до 80 бар абс.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соотношение между размером частиц произвольно уложенных тел катализатора и диаметра трубки составляет от 1:26 до 1:3.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что каталитические тела имеют форму диска/цилиндра, сферы, прямоугольника, квадрата или многогранника, в том числе полуправильного и правильного многогранника.

