

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391078 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.07.26(22) Дата подачи заявки
2021.11.12(51) Int. Cl. *B01J 8/02* (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ОСТАНОВКИ РЕАКТОРА ФИШЕРА-ТРОПША

(31) 2019079.9

(32) 2020.12.03

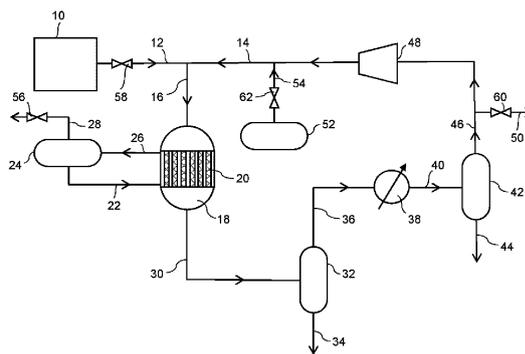
(33) GB

(86) PCT/GB2021/052926

(87) WO 2022/117984 2022.06.09

(71) Заявитель:
ДЖОНСОН МАТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)(72) Изобретатель:
Бейкер Роберт Майлс, Кларксон Джей
Саймон, Коу Эндрю Джеймс, Галлен
Роберт Уильям, Пирсон Ричард
Филипп Дэвид, Тамсетт Колин (GB)(74) Представитель:
Нагорных И.М. (RU)

(57) Описан способ остановки реактора Фишера-Тропша, в который подают смесь газообразных реагентов, содержащую синтез-газ и рецикловый газ, извлеченный из реактора Фишера-Тропша в контуре синтеза, причем указанный реактор Фишера-Тропша содержит катализатор Фишера-Тропша, охлаждаемый посредством непрямого охлаждения с помощью охлаждающей среды под давлением, включающий стадии: (a) сброса давления охлаждающей среды для охлаждения смеси газообразных реагентов для гашения реакций Фишера-Тропша, идущих в реакторе Фишера-Тропша, (b) прекращения подачи синтез-газа в реактор Фишера-Тропша и (c) поддержания циркуляции рециклового газа через реактор Фишера-Тропша на стадиях (a) и (b) для отвода тепла от реактора Фишера-Тропша. Способ безопасно способствует более быстрому, чем при полной остановке, возвращению в рабочее состояние.



A1

202391078

202391078

A1

СПОСОБ ОСТАНОВКИ РЕАКТОРА ФИШЕРА — ТРОПША

Данное изобретение относится к способу остановки реактора и процесса Фишера — Тропша.

Процесс Фишера — Тропша включает ряд катализируемых химических реакций, в ходе которых из исходного газа, содержащего водород и монооксид углерода, получают множество углеводородов, имеющих формулу (C_nH_{2n+2}). Процесс может протекать в одном или более реакторах Фишера — Тропша с использованием катализаторов на основе железа или кобальта под значениями давления в диапазоне от 0,1 до 10 МПа и при значениях температуры в диапазоне от 170 до 350 °С.

Реакции Фишера — Тропша являются экзотермическими, и были разработаны различные конфигурации для предотвращения перегрева и повреждения реактора Фишера — Тропша и катализатора, а также последующего возможного снижения производительности, активности и селективности. В одной конфигурации неподвижный слой катализатора Фишера — Тропша охлаждают путем теплообмена с охлаждающей средой, например кипящей водой под давлением.

Необходимо останавливать реактор и процесс Фишера — Тропша, т. е. осуществлять переход из рабочего состояния, в котором синтезируются углеводороды, в нерабочее состояние, когда это необходимо, безопасным и эффективным образом.

В GB2223237A описан процесс остановки реактора для получения по меньшей мере частично жидкого углеводородного продукта с использованием каталитической реакции синтез-газа, состоящего из монооксида углерода и водорода, при повышенной температуре и давлении. Реактор оборудован средствами охлаждения и средствами рециркуляции газа через катализатор для выравнивания температуры катализатора. Способ включает стадии: (i) прерывания подачи синтез-газа; (ii) сброса давления в реакторе ниже по потоку от катализатора и подачи инертного газа в реактор выше по потоку от катализатора и (iii) охлаждения катализатора до условий окружающей среды.

В US10329492 описан способ остановки реактора Фишера — Тропша, который включает: а) прекращение подачи свежего сырья в реактор; б) открытие или увеличение потока в линию продувки остаточного газа реактора для поддержания достаточного потока через реактор; с) обеспечение снижения давления внутри реактора до уровня ниже давления в резервуаре продувочного газа; d) открытие клапана продувочного газа для обеспечения потока из резервуара продувочного газа на вход реактора; е) обеспечение пропускания продувочного газа через реактор для по существу удаления свежего исходного газа и f) закрытие клапана продувочного газа и перекрытие линии продувочного газа до прекращения потока через реактор.

Несмотря на то что сброс давления в реакторе и гашение инертным или продувочным газом эффективны, они не обеспечивают гибкость процесса и впоследствии требуют длительного времени возобновления. Более того, процесс остановки является неэкономичным с точки зрения использования синтез-газа и запасов из контура синтеза.

Заявители разработали альтернативный способ остановки, который преодолевает проблемы, свойственные способам предшествующего уровня техники.

Соответственно, в изобретении предложен способ остановки реактора Фишера — Тропша, в который подают смесь газообразных реагентов, содержащую синтез-газ и рецикловый газ, извлеченный из контура синтеза реактора Фишера — Тропша, причем указанный реактор Фишера — Тропша содержит катализатор Фишера — Тропша, охлаждаемый посредством непрямого охлаждения с помощью охлаждающей среды под давлением, при этом указанный способ включает стадии: (а) сброса давления охлаждающей среды для охлаждения смеси газообразных реагентов для гашения реакций Фишера — Тропша, идущих в реакторе Фишера — Тропша, (b) прекращения подачи синтез-газа в реактор Фишера — Тропша и (с) поддержания циркуляции рециклового газа через реактор Фишера — Тропша на стадиях (а) и (b) для отвода тепла от реактора Фишера — Тропша.

Способ предполагает продолжение циркуляции рециклового газа через реактор Фишера — Тропша, поэтому он может быть назван способом неполной остановки, в отличие от полной остановки, при которой газообразные реагенты могут быть заменены инертным газом, таким как азот.

К преимуществам способа неполной остановки относятся следующие:

- i. Продувку реагентов сводят к минимуму, поскольку каждая процедура не требует продувки всего контура инертным газом.
- ii. Ввиду того, что перед повторным нагнетанием свежего сырья не требуются полный сброс и продувка, время на перезапуск сводится к минимуму.
- iii. Обеспечивается экономия дорогостоящего инертного газа.
- iv. Защита катализатора обеспечивается за счет обеспечения продолжения потока газообразных реагентов, а не за счет использования инертного газа для удаления реагентов с катализатора.

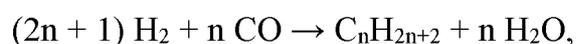
Способ применяют к реактору Фишера — Тропша, содержащему охлажденный катализатор Фишера — Тропша, в который подают смесь газообразных реагентов и который работает по типу контурного реактора.

Смесь газообразных реагентов, подаваемая в реактор Фишера — Тропша, содержит синтез-газ и рецикловый газ, извлекаемый из продуктового потока реактора Фишера — Тропша. Синтез-газ для процесса Фишера — Тропша содержит водород и монооксид углерода. Рецикловый газ, как правило, содержит непрореагировавший синтез-газ, диоксид углерода и, возможно, легкие углеводороды.

Синтез-газ может быть образован с помощью любой соответствующей технологии получения синтез-газа Фишера — Тропша. Например, синтез-газ может быть образован посредством процессов, включающих одну или более стадий, выбранных из газификации, частичного окисления и каталитического частичного окисления, применяемых к углеводородному сырью, биомассе, углеродсодержащим и пластмассовым отходам, таким как уголь, биомасса, твердые бытовые отходы или их эквивалент, содержащий небиоогенный углерод. Синтез-газ предпочтительно

состоит по существу из водорода и монооксида углерода. Если полученный синтез-газ содержит диоксид углерода, для удаления диоксида углерода из смеси газообразных реагентов выше по потоку от реактора Фишера — Тропша, как правило, необходима стадия удаления диоксида углерода. Известны способы удаления диоксида углерода, которые, как правило, включают абсорбцию диоксида углерода из синтез-газа с использованием системы химической или физической промывки. Кроме того, до или после любой стадии удаления диоксида углерода выше по потоку от реактора Фишера — Тропша желательно удалять примеси или загрязнения, которые могут отравлять катализаторы Фишера — Тропша, с помощью одной или более стадий удаления загрязнений посредством промывки (абсорбции) и/или пропускания газа смеси газообразных реагентов через один или слоев соответствующего адсорбента.

Процесс Фишера — Тропша включает ряд химических реакций, в ходе которых образуется множество углеводородов, в идеальном варианте имеющих формулу (C_nH_{2n+2}). Продуктами более применимых реакций являются алканы, получаемые из смеси газообразных реагентов следующим образом:



где n , как правило, равно 5–100 или выше, причем предпочтительные продукты имеют n в диапазоне 10–20.

В реакторе Фишера — Тропша используется контур синтеза, т. е. в реактор Фишера — Тропша подают смесь газообразных реагентов, где она реагирует в присутствии катализатора Фишера — Тропша с образованием смеси продуктов, содержащей жидкие и газообразные углеводороды, пар и непрореагировавшие газы. После выхода из реактора Фишера — Тропша газопродуктовую смесь охлаждают для конденсации пара и облегчения извлечения жидких углеводородов. Часть непрореагировавшего газа, необязательно после отделения легких углеводородов, возвращается в реактор Фишера — Тропша в качестве рециклового газа, образуя таким образом контур синтеза. Рецикловый газ смешивается с синтез-газом для образования смеси газообразных реагентов за пределами реактора Фишера — Тропша, что обеспечивает возможность более эффективного контроля температуры

подачи компонентов в реактор Фишера — Тропша. Работа реактора Фишера — Тропша в контуре повышает эффективность конверсии в процессе. Для предотвращения накопления инертных газов можно выполнять продувку из контура с остаточным газом Фишера — Тропша, который затем может быть подвергнут дальнейшей обработке.

Молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе, подаваемом в реактор Фишера — Тропша, может находиться в диапазоне от 1,6 : 1 до 2,5 : 1, предпочтительно от 2,0 : 1 до 2,2 : 1.

До остановки реактор Фишера — Тропша может работать при значениях давления в диапазоне от 10 до 100 бар абс. (от 0,1 до 10 МПа) и значениях температуры в диапазоне от 170 до 350 °С. Реактор может работать с использованием катализаторов на основе кобальта при давлении 20–50 бар абс. и температуре 200–320 °С. Часовая объемная скорость подачи газа (GHSV) для непрерывной работы может находиться в диапазоне от 1000 до 25 000 ч⁻¹.

Реактор Фишера — Тропша содержит катализатор Фишера — Тропша, охлаждаемый посредством непрямого охлаждения с помощью охлаждающей среды под давлением. Реактор Фишера — Тропша может быть любым реактором, обеспечивающим размещение катализатора, охлаждаемого посредством непрямого охлаждения с помощью охлаждающей среды под давлением. Непрямое охлаждение в реакторе Фишера — Тропша может осуществляться посредством непрямого теплообмена с охлаждающей средой, и реакторы Фишера — Тропша успешно используются в качестве теплообменных реакторов. Как правило, процесс Фишера — Тропша протекает при повышенном давлении, и, соответственно, реактор Фишера — Тропша, как правило, представляет собой сосуд высокого давления, например цилиндрический сосуд с куполообразным верхом и дном. Поток через катализатор может быть осевым и/или радиальным. Катализатор Фишера — Тропша может быть выполнен в виде слоя, через который проходят трубки или пластины с охлаждающей средой, или катализатор может быть размещен во множестве реакторных трубок, снаружи омываемых охлаждающей средой.

Предпочтительным является реактор, использующий вторую из указанных технологий.

Можно использовать любой катализатор Фишера — Тропша, но предпочтительно использование катализаторов на основе железа и кобальта. Катализаторы Фишера — Тропша на основе кобальта являются предпочтительными по сравнению с катализаторами на основе железа из-за их более низкой селективности к диоксиду углерода. Можно использовать любые катализаторы Фишера — Тропша на основе кобальта, но предпочтительно использование катализаторов с содержанием от 9 до 25% масс. кобальта, нанесенного на приемлемый материал-носитель. Таким образом, приемлемые катализаторы включают агломераты, пеллеты или экструдаты, содержащие оксиды металлов, такие как оксид алюминия, оксид цинка, диоксид титана или диоксид кремния, или их смеси, на которые наносят каталитически активный металл.

В наиболее предпочтительной конфигурации катализатор Фишера — Тропша используют в комбинации с носителем катализатора, приемлемым для применения в трубчатом реакторе Фишера — Тропша, где носитель катализатора, содержащий катализатор, располагается внутри одной или более трубок, охлаждаемых циркулирующей охлаждающей средой, такой как вода под давлением. Под термином «носитель катализатора» авторы изобретения подразумевают емкость с катализатором, например в форме чашки или барабана, выполненную с возможностью подачи газа и/или жидкости в носитель и из него и через слой катализатора или предшественника катализатора, расположенный внутри носителя. Можно использовать любой приемлемый носитель катализатора. В одной конфигурации носитель катализатора описан в WO 2011/048361, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. В альтернативной конфигурации предполагается, что носитель катализатора может включать монолитный носитель катализатора, описанный в WO 2012/136971, содержание которого включено в настоящий документ путем ссылки. В другой альтернативной конфигурации можно использовать носитель катализатора, описанный в WO 2016/050520, содержание которого включено в настоящий документ путем ссылки.

В предпочтительных вариантах осуществления установка синтеза углеводов по методу Фишера — Тропша содержит трубчатый реактор Фишера — Тропша, в котором носители катализатора, содержащие катализатор Фишера — Тропша, расположены внутри одной или более трубок, охлаждаемых с использованием охлаждающей среды.

Давление охлаждающей среды может быть таким же или близким к давлению смеси газообразных реагентов, подаваемой в реактор Фишера — Тропша.

В качестве охлаждающей среды можно использовать любую охлаждающую среду, обеспечивающую эффективный отвод тепла от реактора Фишера — Тропша, находясь под давлением, но предпочтительно представляет собой кипящую воду под давлением. Вода может представлять собой любую приемлемую воду охлаждения. Тепло из реактора Фишера — Тропша отводят с образованием пара, который предпочтительно подают в паровую емкость, соединенную с реактором Фишера — Тропша.

В ходе реакции Фишера — Тропша выше образуется вода Фишера — Тропша в качестве побочного продукта реакции. Эту воду Фишера — Тропша отделяют в установке синтеза углеводов по методу Фишера — Тропша от углеводородной смеси, полученной в реакции Фишера — Тропша. Такое разделение можно легко выполнять, используя один или более газожидкостных или жидкостных сепараторов.

Отделение попутной воды от смеси продуктов, полученной на стадии реакции Фишера — Тропша, позволяет извлекать смесь продуктов углеводов. Газообразные углеводороды можно извлекать для продажи или возврата в процесс, например в качестве сырья для установки производства синтез-газа в виде части остаточного газа Фишера — Тропша или совместно с ним. Жидкие углеводороды можно извлекать для продажи или подвергать обогащению для получения более ценных углеводородных продуктов. Таким образом, установка синтеза углеводов по методу Фишера — Тропша должна продуцировать один или более

потоков углеводородов, включая, без ограничений, расплавленный углеводородный воск и/или конденсат легких углеводородов, который представляет собой жидкость при температуре окружающей среды. Углеводородные продукты, синтезированные в установке синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, можно использовать сразу, например для получения базовых масел, или можно в дальнейшем обрабатывать для получения других продуктов.

Способ остановки включает стадию (а) сброса давления охлаждающей среды для охлаждения смеси газообразных реагентов с целью гашения реакций Фишера — Тропша, протекающих в реакторе Фишера — Тропша. На этой стадии охлаждающую среду и реактор Фишера — Тропша предпочтительно охлаждают до 150 °C или ниже, например до температуры в диапазоне от 100 до 150 °C, посредством снижения давления охлаждающей среды, например, если охлаждающая среда представляет собой кипящую воду, посредством снижения давления до примерно 5 бар абс. или ниже. Давление может быть сброшено посредством сброса давления в паровой емкости, соединенной с реактором Фишера — Тропша. Стадия сброса давления (а) может быть для удобства реализована с использованием диафрагмы и/или регулирующего клапана, соединенного с паровой емкостью. Сброс давления только через диафрагму или в комбинации с одним или более регулирующими клапанами обеспечивает более высокий уровень управления способом. Чтобы быстро погасить реакцию и остановить осаждение углерода в результате разложения монооксида углерода, образующегося на катализаторе, желательно, чтобы сброс давления происходил достаточно быстро, но не настолько быстро, чтобы вызвать механические повреждения реактора Фишера — Тропша и соответствующего устройства охлаждения. Например, слишком быстрый сброс давления в системе с водяным охлаждением может привести к попаданию жидкой воды в линии пара, что вызовет гидравлический удар и потенциальное повреждение оборудования/трубопровода. Сброс давления охлаждающей среды может происходить в течение 5–10 минут в зависимости от активности катализатора. Начальное давление, т. е. давление в нормальном рабочем режиме, может находиться в диапазоне от 15 до 35 бар абс. в зависимости от рабочей температуры, используемой для достижения оптимальной

производительности катализатора. Конечное давление, т. е. давление после сброса давления, может составлять 5 бар абс. или ниже. Скорость сброса давления предпочтительно находится в диапазоне от 2 до 6 бар в минуту. При использовании только диафрагмы скорость сброса давления со временем уменьшается, но она может быть постоянной, если используется система с клапаном.

Способ остановки также включает стадию (b) прекращения подачи синтез-газа в реактор Фишера — Тропша. Стадию (b) предпочтительно осуществляют одновременно со стадией сброса давления (a), т. е. стадии (a) и (b) предпочтительно выполняют одновременно. Допустимой считается небольшая задержка между начальной (a) и последующей стадией (b), но поскольку задержка между стадией (b) и последующей стадией (a) может представлять опасность образования углерода на катализаторе, то стадия (a) предпочтительно является первой. С прекращением подачи смеси синтез-газа снижается скорость реакции, протекающей в реакторе Фишера — Тропша. Поток отводимого из реактора Фишера — Тропша синтез-газа может быть выпущен в окружающую среду, возвращен на стадию образования синтез-газа или использован в качестве топлива.

Способ остановки также включает стадию (c) поддержания циркуляции рециклового газа в контуре и через реактор Фишера — Тропша во время стадий (a) и (b) для отвода тепла от реактора Фишера — Тропша. Поток рециклового газа, как правило, находится под более низким давлением, чем поток синтез-газа, поэтому циркуляция обеспечивается с использованием циркуляционного компрессора. После прекращения подачи синтез-газа в реактор Фишера — Тропша эта циркуляция сохраняется. Поскольку рецикловый газ содержит некоторое количество водорода и монооксида углерода, может иметь место дополнительный синтез Фишера — Тропша, но он ограничен охлаждением реактора Фишера — Тропша, вызванным сбросом давления охлаждающей среды. Извлечение любых жидких углеводородов и попутной воды, образовавшихся на стадии (c), может осуществляться обычным образом. В результате этого, поскольку давление в реакторе Фишера — Тропша и контуре не сбрасывается, например при продувке, давление в контуре будет

незначительно уменьшаться из-за превращения газообразных реагентов в жидкость до тех пор, пока не произойдет гашение реакций Фишера — Тропша.

Циркуляцию в контуре реактора контура Фишера — Тропша можно безопасно оставить в таком режиме в течение любого необходимого срока. Способ позволяет реактору Фишера — Тропша и процессу перейти в состояние ожидания без необходимости выпускать в окружающую среду (например, с сжиганием) весь запас из системы реактора, т. е. система поддерживается под давлением в готовности к перезапуску. Даже если перед перезапуском требуется полная продувка реактора, эксплуатационное преимущество способа сохраняется, поскольку позволяет оператору провести эту процедуру контролируемым образом, в выбранное оператором время.

Способ может предшествовать повторному запуску процесса или, в случае необходимости, полной остановке.

Если необходим повторный запуск процесса после использования способа неполной остановки, способ может дополнительно включать стадии: (d1) снижения давления в реакторе Фишера — Тропша и циркулирующем рецикловом газе, (e1) регулирования содержания инертного газа в циркулирующем рецикловом газе до минимального значения, (f1) повторного нагнетания давления в реактор Фишера — Тропша с подачей синтез-газа, (g1) повторного нагнетания давления охлаждающей среды и таким образом повышения температуры реактора Фишера — Тропша до тех пор, пока не начнется реакция Фишера — Тропша, и (h1) введения синтез-газа в реактор Фишера — Тропша.

На стадии (d1) сброс давления в реакторе Фишера — Тропша и циркулирующем рецикловом газе можно для удобства осуществлять с использованием продувки из контура синтеза. Давление в реакторе Фишера — Тропша может быть снижено до давления 5–10 бар абс., причем оптимальное значение давления зависит от характеристик конкретной установки. Предпочтительно для облегчения быстрой

подачи инертного газа в реактор Фишера — Тропша и контур при необходимости давление находится ниже давления подачи инертного газа, например азота.

На стадии (e1) инертный газ может включать азот, диоксид углерода, метан и другие легкие углеводороды. Также будут присутствовать газообразные реагенты, не являющиеся инертными газами, т. е. водород и монооксид углерода, так как температура реактора Фишера — Тропша и катализатора была снижена в результате стадии (a) для гашения реакций Фишера — Тропша. Минимальное содержание инертного газа в циркулирующем рецикловом газе может находиться в диапазоне от 60 до 80% по объему. Оптимальное значение будет зависеть от конкретной конфигурации установки и давления, которое было выбрано для снижения на стадии (d1). В случае слишком низкого содержания инертных газов давление можно снизить еще больше и затем увеличить до нормы с использованием инертного газа, например азота. В случае слишком высокого содержания инертных газов давление в системе может быть снижено еще больше, без последующего нагнетания инертного газа. Стадия (e1) необходима, поскольку содержание инертных газов в циркулирующем газе может меняться в зависимости от активности катализатора в момент применения способа остановки и от того, сколько времени потребовалось реактору Фишера — Тропша для гашения на стадии (a). Слишком высокий уровень инертных газов может привести к медленному запуску, что потенциально может приводить к слишком быстрому повышению температур реактора Фишера — Тропша, что, в свою очередь, чревато повреждением катализатора или даже переходом в неуправляемый режим. В то же время слишком низкий уровень инертных газов может привести к трудно контролируемому запуску, что может вызвать повреждение катализатора из-за количества выделяющегося во время реакции тепла.

На стадии (f1) давление может быть повышено до давления на уровне или ниже первоначального рабочего давления, но, как правило, перед остановкой давление находится в диапазоне от 60 до 100% от рабочего давления. На данной стадии температура катализатора Фишера — Тропша будет ниже нормальной температуры, предшествующей остановке, поэтому конверсия или потребление синтез-газа по

существу отсутствуют, и повторное нагнетание давления после достижения желаемого давления в реакторе будет прекращено.

На стадии (g1) давление должно быть увеличено до уровня, достаточного для повышения температуры катализатора Фишера — Тропша до рабочего состояния, т. е. температуры начала реакций Фишера — Тропша. Если в качестве охлаждающей среды используют кипящую воду под давлением, этого можно достичь посредством повторного нагнетания давления в паровую емкость, соединенную с реактором Фишера — Тропша, с использованием приемлемых средств, например пароструйного насоса / контура эжекторного насоса.

На стадии (h1) возобновляют подачу синтез-газа в реактор Фишера — Тропша. Для обеспечения желаемого молярного соотношения водорода и монооксида углерода на входе в реактор Фишера — Тропша желательно, чтобы подаваемый синтез-газ вводился с циркулирующим рецикловым газом. Для контроля давления в реакторе Фишера — Тропша и контуре можно использовать продувку из контура. Если после повторного повышения давления на стадии (f1) давление синтез-газа было ниже желаемого рабочего давления, например рабочего давления перед неполной остановкой, на стадии (h1) давление может быть увеличено обратно до желаемого рабочего давления.

Альтернативой повторному запуску процесса может быть полная остановка реактора Фишера — Тропша из состояния неполной остановки. Если необходима полная остановка после применения способа неполной остановки, способ может дополнительно включать стадии: (d2) прекращения циркуляции рециклового газа, (e2) подачи инертного газа в реактор Фишера — Тропша и контур под давлением, превышающим давление в реакторе Фишера — Тропша и контуре, и (f2) продувку реактора Фишера — Тропша и контура от газообразных реагентов с использованием подачи инертного газа для вытеснения рециклового газа.

На стадии (d2) циркуляция рециклового газа прекращается.

На стадии (e2) для создания безопасной инертной атмосферы в систему реактора Фишера — Тропша подают инертный газ, например азот. Инертный газ вытесняет не являющиеся инертными газы (т. е. водород и монооксид углерода), предупреждая их контакт с катализатором, и предотвращает повреждение катализатора, например, при осаждении углерода. Инертный газ можно для удобства хранить в специально предназначенном для этой цели резервуаре под давлением или можно использовать постоянную подачу инертного газа под высоким давлением. Для облегчения подачи инертного газа в реактор Фишера — Тропша и контур давление подачи инертного газа, например азота, может быть на 10–30 бар выше давления в реакторе Фишера — Тропша и контуре.

На стадии (f2) продувку реактора Фишера — Тропша и циркулирующего рециклового газа удобно осуществлять с использованием продувки из контура синтеза. Если по мере вытеснения рециклового газа давление подаваемого инертного газа снижается, давление в реакторе Фишера — Тропша может быть снижено посредством продувочного устройства, например диафрагмы или клапана, что обеспечит перепад давления, достаточный для вытеснения газообразных реагентов, и обеспечит достаточный поток охлаждения на трубы реактора Фишера — Тропша. Если используется подача инертного газа под постоянным давлением, давление в реакторе Фишера — Тропша и контуре снижать не требуется.

Стадии (d2), (e2) и (f2) можно выполнять одновременно или непосредственно одну за другой. Осуществление стадии (d2) в первую очередь обеспечивает преимущества в случае аварийной остановки.

В альтернативном сценарии, не относящемся к настоящему изобретению, может быть предусмотрен способ полной остановки, включающий в себя стадии: (a) сброса давления охлаждающей среды для охлаждения смеси газообразных реагентов для гашения реакций Фишера — Тропша, протекающих в реакторе Фишера — Тропша, (b) прекращения подачи синтез-газа в реактор Фишера — Тропша, (c) прекращения циркуляции рециклового газа, (d) подачи инертного газа в реактор Фишера — Тропша и контур под давлением, превышающим давление в реакторе Фишера —

Тропша и контуре, и (e) продувку реактора Фишера — Тропша и контура для вытеснения газообразных реагентов с использованием подачи инертного газа для вытеснения рециклового газа. Стадии (a), (b), (c), (d) и (e) можно выполнять одновременно или непосредственно одну за другой. Этот способ не обладает преимуществами настоящего изобретения.

Способ остановки изобретения может быть использован для плановых остановок или аварийных остановок, например, для обеспечения безопасности процесса, облегчения обслуживания или защиты катализатора Фишера — Тропша. Процедура может быть активирована вручную или ее можно выполнять автономно с использованием обычной компьютеризированной системы управления установкой и/или приборной системы безопасности установки.

Неполную остановку можно использовать в тех случаях, когда системы управления установкой срабатывают в ответ на неожиданное или незапланированное состояние процесса, но при этом остановка не представляет опасности для реактора Фишера — Тропша и катализатора. Напротив, полная остановка может быть выполнена для защиты катализатора Фишера — Тропша от деактивации при потере потока или для более надежной защиты катализатора от других неполадок, таких как повышение температуры / переход реактора Фишера — Тропша в неуправляемый режим.

После начала применения способа неполной остановки система управления установкой и/или приборная система безопасности установки может дополнительно выдать команду для остановки или перехода операций выше и/или ниже по потоку в безопасное рабочее состояние. Например, если охлаждающая среда представляет собой кипящую воду под давлением, используемую для образования пара, система управления установкой может активировать вспомогательный парогенератор, в частности печь или бойлер, чтобы обеспечить пар для восполнения пара, уходящего из паровой емкости. Альтернативно или дополнительно система управления установкой может деактивировать устройства ниже по потоку, используемые для переработки жидких и газообразных углеводородов, извлеченных из газа, полученного из реактора Фишера — Тропша, и/или для переработки остаточного

газа Фишера — Тропша.

Изобретение дополнительно описано со ссылкой на графические материалы, на которых:

на Фиг. 1 представлено изображение одного варианта осуществления системы, в которой можно применять способ настоящего изобретения.

Специалистам в данной области будет понятно, что графические материалы являются схематическими и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компрессоры для рециркуляции газа, датчики температуры, датчики давления, предохранительные клапаны, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, резервуары для временного хранения, резервуары для хранения и т. п. Обеспечение таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На Фиг. 1 в установке 10 производства синтез-газа при повышенных температуре и давлении производят очищенную смесь синтез-газа, состоящую из водорода и монооксида углерода. Синтез-газ подают из установки 10 производства синтез-газа по линии 12 и смешивают с потоком рециркуляционного газа в линии 14 для производства смеси газообразных реагентов, которую подают по линии 16 в реактор Фишера — Тропша 18, содержащий множество реакционных трубок 20, содержащих катализатор Фишера — Тропша. Катализатор Фишера — Тропша может содержаться во множестве носителей катализатора в каждой из реакционных трубок. Трубки 20 охлаждают кипящей водой под давлением, подаваемой в реактор по линии 22 из паровой емкости 24. Из реактора 18 Фишера — Тропша пар извлекается по линии 26 и возвращается в паровую емкость 24. В паровую емкость подается поток питающей воды из бойлера (не показан), а пар извлекается из паровой емкости по линии 28. В результате реакции водорода и монооксида углерода на катализаторе Фишера — Тропша происходит синтез углеводородов.

Через линию 30 смесь продуктов извлекают из реактора 18 Фишера — Тропша и подают в первый газожидкостный сепаратор 32, где жидкие парафины отделяются от продукта и непрореагировавших газов, и извлекают через линию 34 для необязательной дальнейшей переработки. Газообразный продукт и непрореагировавшие газы подают из первого газожидкостного сепаратора 32 по линии 36 в один или более теплообменников 38, где они охлаждаются для конденсации смеси попутной воды и конденсируемых углеводородных продуктов. Образованную в одном или более теплообменниках 38 охлажденную смесь подают по линии 40 во второй газожидкостный сепаратор 42, где конденсированную воду и углеводороды отделяют и извлекают по линии 44 для дальнейшей переработки. Смесь непрореагировавших газов, содержащая водород, монооксид углерода и, возможно, диоксид углерода и/или неконденсирующиеся углеводороды, извлекают из второго газожидкостного сепаратора 42 по линии 46 и сжимают в циркуляционном компрессоре 48 для образования потока 14 рециклового газа. Линия 50 продувки отходит от линии 46 непрореагировавшей газовой смеси выше по потоку от компрессора 48.

Необязательно сосуд 52 высокого давления, содержащий азот высокого давления под давлением, превышающим давление сжатого рециклового газа в линии 14 и подачи синтез-газа в линии 12, может соединяться с рецикловым газом в линии 14 через линию 54 подачи ниже по потоку от компрессора 48 для использования в случае аварийной ситуации. Кроме того, для обеспечения как можно более быстрой продувки реагентов из реактора может быть оправдано ответвление линии от линии 54 непосредственно к линии 16 подачи газообразного реагента рядом с входом в реактор 18 Фишера — Тропша.

Чтобы воспользоваться способом неполной остановки, клапан 56 в паропроводе 28 открывают для сброса давления охлаждающей среды в паровой емкости 24, подаваемой в реактор 18 Фишера — Тропша по линии 22. В то же время клапан 58 в линии 12 подачи синтез-газа закрывают, чтобы остановить поток синтез-газа в реакционные трубки 20. Сброс давления в паровой емкости снижает температуру охлаждающей среды, что приводит к гашению реакций, протекающих в

реакционных трубках 20. Работа циркуляционного компрессора 48 обеспечивает поток газа через охлажденные реакционные трубки 20 в реакторе 18 Фишера — Тропша.

Для повторного запуска процесса может быть открыт клапан 60 на линии 50 продувки. Для регулирования содержания инертного газа в циркулирующем газе до уровня, позволяющего избежать перегрева реакционных трубок 20 в реакторе 18 Фишера — Тропша при возобновлении подачи синтез-газа, например, можно использовать азот, например, из локально расположенного источника азота низкого давления (не показан). Затем клапан 58 снова открывают, чтобы обеспечить давление в реакционных трубках 20 в реакторе 18 Фишера — Тропша. После того как желаемое давление было достигнуто, клапан 58 закрывают. Затем, чтобы обеспечить повторное повышение давления в паровой емкости 24 и давление подаваемой в реактор по линии 22 охлаждающей среды, клапан 56 закрывают. Это приводит к повышению температуры реактора 18 Фишера — Тропша и реакционных трубок 20 до температуры, при которой возобновляется реакция Фишера — Тропша. После достижения желаемой температуры для подачи синтез-газа по линии 12 в реакционные трубки 20 в реакторе 18 Фишера — Тропша клапан 58 снова открывается.

В случае, когда необходима полная остановка системы, например в случае аварийной ситуации, циркуляционный компрессор 48 останавливается, а клапан 62 в линии 54 подачи азота высокого давления открывается для подачи азота в реакционные трубки 20 реактора 18 Фишера — Тропша. Клапан 60 в линии 50 продувки открывается, обеспечивая прохождение инертного газа через всю систему.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ остановки реактора Фишера — Тропша, в который подают смесь газообразных реагентов, содержащую синтез-газ и рецикловый газ, извлеченный из реактора Фишера — Тропша в контуре синтеза, причем указанный реактор Фишера — Тропша содержит катализатор Фишера — Тропша, охлаждаемый посредством непрямого охлаждения с помощью охлаждающей среды под давлением, включающий стадии: (а) сброса давления охлаждающей среды для охлаждения смеси газообразных реагентов для гашения реакций Фишера — Тропша, идущих в реакторе Фишера — Тропша, (b) прекращения подачи синтез-газа в реактор Фишера — Тропша и (с) поддержания циркуляции рециклового газа через реактор Фишера — Тропша на стадиях (а) и (b) для отвода тепла от реактора Фишера — Тропша.
2. Способ по п. 1, в котором синтез-газ состоит по существу из водорода и монооксида углерода с молярным соотношением водорода и монооксида углерода в диапазоне от 1,6 : 1 до 2,5 : 1, предпочтительно от 2,0 : 1 до 2,2 : 1.
3. Способ по п. 1 или 2, в котором реактор Фишера — Тропша перед остановкой работает под давлением в диапазоне от 10 до 100 бар абс. и температуре в диапазоне от 170 до 350 °C.
4. Способ по любому из пп. 1–3, в котором реактор Фишера — Тропша содержит сосуд высокого давления, в котором катализатор Фишера — Тропша находится в виде слоя, через который проходят трубки или пластины с охлаждающей средой, или в котором катализатор находится внутри множества реакторных трубок, снаружи омываемых охлаждающей средой.
5. Способ по любому из пп. 1–4, в котором катализатор Фишера — Тропша представляет собой катализатор Фишера — Тропша на основе железа или катализатор Фишера — Тропша на основе кобальта.
6. Способ по любому из пп. 1–5, в котором катализатор Фишера — Тропша используют в комбинации с носителем катализатора, приемлемым для применения

в трубчатом реакторе Фишера — Тропша, причем носитель катализатора, содержащий катализатор, расположен внутри одной или более трубок, охлаждаемых охлаждающей средой под давлением.

7. Способ по любому из пп. 1–6, в котором охлаждающая среда представляет собой кипящую воду под давлением, обеспечиваемую паровой емкостью, соединенной с реактором Фишера — Тропша.

8. Способ по п. 7, в котором стадию (а) сброса давления осуществляют с использованием диафрагмы и/или регулирующего клапана, соединенных с паровой емкостью.

9. Способ по любому из пп. 1–8, в котором скорость сброса давления на стадии (а) составляет от 2 до 6 бар в минуту.

10. Способ по любому из пп. 1–9, в котором температуру на стадии (а) снижают до 150 °С или менее.

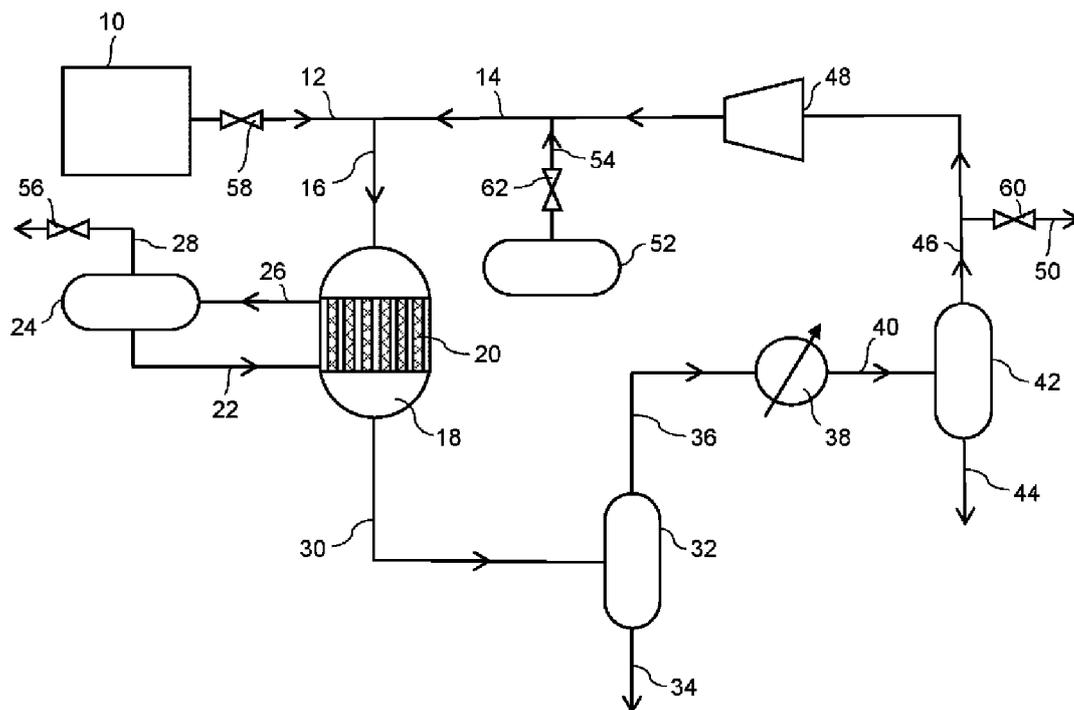
11. Способ по любому из пп. 1–10, причем способ непосредственно предшествует запуску процесса.

12. Способ по п. 11, дополнительно включающий стадии: (d1) снижения давления в реакторе Фишера — Тропша и циркулирующем рецикловом газе, (e1) регулирования содержания инертного газа в циркулирующем рецикловом газе до минимального значения, (f1) повторного нагнетания давления в реактор Фишера — Тропша с подачей синтез-газа, (g1) повторного нагнетания давления охлаждающей среды и таким образом повышения температуры реактора Фишера — Тропша до тех пор, пока не начнется реакция Фишера — Тропша, и (h1) введения синтез-газа в реактор Фишера — Тропша.

13. Способ по п. 12, в котором на стадии (d1) давление в реакторе Фишера — Тропша снижают до давления в диапазоне от 5 до 10 бар абс.

14. Способ по п. 12 или 13, в котором на стадии (e1) минимальное содержание инертного газа в циркулирующем рецикловом газе находится в диапазоне от 60 до 80% по объему.
15. Способ по любому из пп. 12–14, в котором на стадии (f1) давление повышается до давления 60–100% от рабочего давления перед остановкой.
16. Способ по любому из пп. 12–15, в котором на стадии (g1), где в качестве охлаждающей среды используют кипящую воду под давлением, повторного нагнетания давления достигают посредством предварительного нагнетания давления в паровую емкость, соединенную с реактором Фишера — Тропша, с использованием пароструйного насоса / контура эжекторного насоса.
17. Способ по любому из пп. 1–10, причем способ предшествует полной остановке процесса.
18. Способ по п. 17, дополнительно включающий стадии: (d2) прекращения циркуляции рециклового газа, (e2) подачи инертного газа в реактор Фишера — Тропша и контур под давлением, превышающим давление в реакторе Фишера — Тропша и контуре, и (f2) продувку реактора Фишера — Тропша и контура от газообразных реагентов с использованием подачи инертного газа для вытеснения рециклового газа.
19. Способ по п. 18, в котором на стадии (e2) подача инертного газа представляет собой подачу азота.
20. Способ по п. 18 или 19, в котором на стадии (e2) инертный газ подают из специально предназначенного для способа резервуара под давлением.
21. Способ по любому из пп. 1–20, причем способ активируют вручную или осуществляют управление автономно с использованием компьютеризированной системы управления установкой и/или приборной системы безопасности установки.
22. Способ по п. 21, в котором компьютеризированная система управления установкой и/или приборная система безопасности установки дополнительно выдает

команду для остановки или перехода операций выше и/или ниже по потоку в безопасное рабочее состояние.



Фиг. 1