

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5602760号
(P5602760)

(45) 発行日 平成26年10月8日(2014.10.8)

(24) 登録日 平成26年8月29日(2014.8.29)

(51) Int.Cl. F I
C 1 0 G 2/00 (2006.01) C 1 0 G 2/00

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541379 (P2011-541379)	(73) 特許権者	590002105
(86) (22) 出願日	平成21年12月14日(2009.12.14)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2012-512302 (P2012-512302A)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公表日	平成24年5月31日(2012.5.31)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/067088		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開番号	W02010/069925		ーン・30
(87) 国際公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)	(74) 代理人	110001173
審査請求日	平成24年12月7日(2012.12.7)		特許業務法人川口国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	08171746.4	(72) 発明者	ベゼメル, ヘリット・レーンデルト
(32) 優先日	平成20年12月16日(2008.12.16)		オランダ国、エン・エル-1031・ハー
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・
			31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ法における高速停止

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィッシャー・トロプシュ触媒を含む固定床反応器へ供給物を提供する工程であって、この反応器が、反応温度および圧力にある工程、および反応器から排出液を取り出す工程を含むフィッシャー・トロプシュ法における高速停止を行う方法であって、高速停止が、反応器への供給物の提供をブロックし、同時に反応器からの排出液の取り出しをブロックすることによって行われることを特徴とし、反応器のブロックが終了したときに、反応器は周囲温度から200の間の温度に冷却される、方法。

【請求項2】

高速停止の間、供給物はもはや反応器に供給されず、COもH₂も含まない供給物ストリームでさえも提供されないことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

冷却速度が毎時10から100の範囲であることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

反応器が、160から200の範囲の温度に冷却されることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

反応器が、100から190の範囲の温度に冷却されることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

反応器が、160 から 180 の値に冷却されることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

固定床反応器に提供される供給物が、CO および H₂ を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

反応器が、冷却中、または冷却後に減圧されることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

反応器が、長さ¹⁰と直径との比が少なくとも 50 : 1 である反応器管であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

反応器管が、熱伝導媒体によって少なくとも部分的に囲まれる複数の反応器管を含む多管式反応器中の管であることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

触媒が、最大 1.6 mm の有効直径を有する粒子状触媒である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

触媒が、最大 1.5 mm の有効直径を有する粒子状触媒である、請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィッシャー・トロプシュ法、特に固定床反応器において行われるフィッシャー・トロプシュ法の高速停止を行うための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フィッシャー・トロプシュ法は、炭化水素質供給原料を通常は液体および/または固体炭化水素に転化するために使用できる (0、1 bar)。供給原料 (例えば、天然ガス、付随ガス、炭層メタン、残油画分、バイオマスおよび/または石炭) を、第 1 の工程において水素および一酸化炭素の混合物に転化する。この混合物は、合成ガスまたはシingas として称されることが多い。合成ガスは、好適な触媒の下で高温および高圧にて、メタンから 200 個までの炭素原子、または特定の状況下ではさらにこれ以上を含む高分子量モジュールに及ぶパラフィン系化合物に転化される反応器に供給される。

【0003】

フィッシャー・トロプシュ反応を行うために多数のタイプの反応器システムが開発されている。例えば、フィッシャー・トロプシュ反応器システムとしては、固定床反応器、特に多管式固定床反応器、流動床反応器、例えば同伴流動床反応器および固定流動床反応器、およびスラリー床反応器、例えば 3 相スラリーのバブルカラムおよび沸騰床反応器が挙げられる。

【0004】

フィッシャー・トロプシュ反応は、非常に発熱性であり、温度感応性である。結果として、最適な操作条件および所望の炭化水素生成物選択性を維持するためには、注意深い温度制御が必要とされる。

【0005】

反応が非常に発熱性であるという事実はまた、温度制御が適切でない場合に、反応器の温度が非常に迅速に上昇する場合があります、反応器が急騰する危険性をもたらす、これが結果として触媒の局所的な不活性化を生じ得るという結果を招く。

【0006】

10

20

30

40

50

フィッシャー・トロプシュ固定床反応器において高活性触媒の使用を望む場合は、触媒活性が増大するにつれて、反応器の反応器急騰に対する感受性が増大するので、この状況はさらにより困難になる。反応器の急騰は触媒の不活性化をもたらす場合があり、触媒の早期の交換が必要になり、反応器の停止時間を生じるとともに、触媒のコストが増すことになるので、最も望ましくない現象である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、フィッシャー・トロプシュ反応器における高速停止を行うための方法が必要とされている。高速停止は、例えばフィッシャー・トロプシュ反応器における温度が、局所的または反応器全体にわたって受容できない値にまで増大する場合、ガスフローにおいて妨害がある場合、または他の予期しない状況の場合に必要とされる場合がある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

従って、本発明は、フィッシャー・トロプシュ触媒を含む固定床反応器へ供給物を提供する工程であって、この反応器が、反応温度および圧力にある工程、および反応器から排出液を取り出す工程を含むフィッシャー・トロプシュ法における高速停止を行う方法に関し、高速停止が、反応器への供給物の提供をブロックし、同時に反応器からの排出液の取り出しをブロックすることによって行われることを特徴とする。固定床反応器に提供される供給物は、COおよびH₂を含む。

20

【0009】

反応器の設計に依存して、排出液は、単一ガス状相、多相排出液または2つ以上の排出液ストリームであることができ、2つ以上の排出液の1つ以上は、主にガス状であり、1つ以上が主に液相である。本発明において、すべての排出液ストリームが停止される。本明細書において、排出液という言葉は、排出液をブロックする状況において使用される場合、すべての排出液ストリームを包含する。

【0010】

本明細書において、供給物という言葉は、供給物をブロックする状況において使用される場合に、すべての供給物ストリームを包含する。反応器の設計に依存して、供給物は単一のガス状供給物ストリームまたは2つ以上のガス供給物ストリーム、または多相供給物または2つ以上の供給物ストリームであることができ、この2つ以上の供給物ストリームのうち1つ以上が主にガス状であり、1つ以上は主に液相である。

30

【0011】

反応器に提供される供給物ストリームまたは反応器に提供される供給物ストリームの組み合わせは、少なくともCOおよびH₂を含む。本発明に記載の高速停止の間、すべての供給物ストリームが停止され、新たな供給物ストリームは反応器に供給されない。従って、高速停止の間、供給物はもはや反応器に供給されず、COもH₂も含まない供給物さえも提供されない。

【0012】

反応器からの排出液の取り出しは、反応器への供給物の提供をブロックすると同時にブロックされるので、反応器は完全に閉鎖される。供給物は全く供給されず、排出液は全く取り出されない。

40

【0013】

念のため、反応器への供給物の提供および反応器からの排出液の取り出しがブロックされる場合に、触媒によりガスが収縮して液体生成物に転化されるため、依然として触媒へのフローがある程度は存在する場合があることに留意されたい。

【0014】

従って、本発明は、フィッシャー・トロプシュ法における高速停止を行う方法に関し、フィッシャー・トロプシュ触媒を含む固定床反応器に供給物を提供する工程であって、この反応器が反応温度および圧力にある工程、および反応器から排出液を取り出す工程を含

50

み、これにより供給物がCOおよびH₂を含み、高速停止が、反応器への供給物ストリームの提供をブロックすると同時に、反応器からの排出液ストリームの取り出しをブロックすることによって行われることを特徴とする。

【0015】

反応器のブロックが終了したときに、反応器は冷却される。冷却工程の最終温度は、所望のさらなる動作に依存する。一般に、反応器は、周囲温度から200の間の温度に冷却される。反応器がこの即時再開を目的として冷却される場合、反応器は、一般に100から190、特に160から180の値の範囲の温度に冷却される。

【0016】

冷却速度は、反応器のサイズおよびさらには状況に依存する。例えば、毎時10から100の範囲であってもよい。

【0017】

このように所望される場合、反応器はまた、冷却前、冷却中または冷却後に減圧されてもよい。このように所望される場合、反応器は、例えば15 bar未満、より具体的には1から10 barの範囲、例えば2から8 barの範囲の値に減圧されてもよい。

【0018】

工程の設定に依存して、フィッシャー・トロプシュ反応器における高速停止の実行により、温度の上昇を伴うことが多く、工程サイドでの温度ピークに至る。これは、ガスの時間あたりの空間速度の低下により生じ、これが転化を増大させるとともに、熱形成の増大を伴い、同時に熱除去能の低下を生じる。

【0019】

本発明に記載の高速停止はピーク温度の増大をもたらすが、これは、反応器への供給物フローをブロックし、底部を介して反応器を減圧させることによって高速停止が行われる場合に得られるピーク温度の増大よりも実質的に小さいことが見出された。さらに、本発明に記載の手順は、実質的な触媒不活性化をもたらさないことが見出された。

【0020】

本発明に記載の方法は、固定床反応器に好適である。好ましい実施形態において、反応器は、少なくとも5、特に少なくとも50の長さとの比を有する反応器管である。上限として最大1000の比を挙げることができる。

【0021】

実施形態の1つでは、反応器管は、熱伝導媒体によって少なくとも部分的に囲まれる複数の反応器管を含む多管式反応器における管である。

【0022】

多管式反応器における管は、一般に0.5から20 cmの範囲、より詳細には1から15 cmの範囲の直径を有する。これらは、一般に3から30 mの範囲の長さを有する。多管式反応器における管の数は、本発明にとって重要ではなく、広い範囲、例えば4から50000の範囲、より詳細には100から40000の範囲で変動してもよい。

【0023】

多管式反応器およびフィッシャー・トロプシュ法におけるこれらの使用は、当分野において既知であり、さらなる説明は本明細書において必要でない。

【0024】

実施形態の1つにおいて、触媒は粒子状触媒、即ち粒子の形態の触媒である。触媒の形状は、規則的または不規則的であってもよい。直径は、好適には3方向すべてにおいて0.1から30 mm、好ましくは3方向すべてにおいて0.1から20 mm、より詳細には0.1から6 mmであってもよい。好適な形状は球状であり、特に押出成型品である。押出成型品は、好適には0.5から30 mmの間、好ましくは1から6 mmの間の長さを有する。押出成型品は、円筒状、多葉状であってもよく、または他のいずれかの形状を有していてもよい。これらの有効な直径、即ち内部体積比にわたって同じ外側表面を有する球体の直径は、好適には0.1から10 mmの範囲、より詳細には0.2から6 mmの範囲であってもよい。

10

20

30

40

50

【0025】

フィッシャー・トロプシュ触媒の開発におけるごく最近の傾向は、拡散制限が低下した触媒粒子の開発である。拡散制限が低下した触媒は、フィッシャー・トロプシュ法において非常に活性であることが見出された。しかし、この高い活性およびこの高い活性化エネルギーのために、これらの使用により、反応器の急騰の危険性が増大することになる。さらに、拡散制限が低下した触媒は特に、高速停止を行う方法に対して感受性であることも見出した。より詳細には、拡散制限が低下した触媒に関して、反応器への供給物フローをブロックし、底部を介して減圧することによって行われる高速停止は、100のオーダーの温度ピークの形成をもたらす場合があり、これは商業的な操作において対処するのが困難であることが見出された。一方、拡散制限が低下した同じ触媒に関して、本発明に記載の高速停止が行われる場合、これは結果として、23のオーダーのピーク温度の上昇をもたらす。従って、本発明に記載の方法は、拡散制限が低下した触媒、特に有効直径が最大2mm、より詳細には最大1.6mm、さらにより詳細には最大1.5mmである触媒を含む反応器に対して特に興味深い。拡散制限が低下した触媒は、例えばWO2003/013725、WO2008/087149、WO2003/103833、およびWO2004/041430に記載されている。

10

【0026】

フィッシャー・トロプシュ反応は、好ましくは125から400、より好ましくは175から300、最も好ましくは200から260の範囲の温度にて行われる。圧力は、好ましくは5から150bar、より好ましくは20から80barの範囲である。ガスの毎時空間速度は、広い範囲で変動してもよく、通常500から10000NL/hの範囲、好ましくは1500から4000NL/hの範囲である。触媒床に供給される場合の供給物の水素とCOとの比は、一般に0.5:1から2:1の範囲である。

20

【0027】

フィッシャー・トロプシュ合成の生成物は、メタンから重炭化水素の範囲であってもよい。好ましくは、メタンの生成は最小限にされ、生成した炭化水素の相当な部分は、少なくとも5つの炭素原子を有する炭素鎖長を有する。好ましくは、C5+炭化水素の量は総生成物の少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%、さらにより好ましくは少なくとも80重量%、最も好ましくは少なくとも85重量%である。工程全体のCO転化は好ましくは少なくとも50%である。

30

【0028】

本発明に記載の方法を介して得られた生成物は、当分野において既知の炭化水素転化および分離工程を通して処理でき、特定の炭化水素画分を得ることができる。好適な工程は、例えば水素化分解法、水素化異性化法、水素化および触媒脱ろうである。特定の炭化水素画分は、例えばLPG、ナフサ、洗剤原料、溶媒、掘削流体、ケロセン、ガスオイル、基油およびワックスである。

【0029】

フィッシャー・トロプシュ触媒は当分野において既知である。これらは、通常、VII族金属成分、好ましくはコバルト、鉄および/またはルテニウム、より好ましくはコバルトを含む。通常、触媒は触媒キャリアを含む。触媒キャリアは、好ましくは多孔質、例えば多孔質無機耐火性酸化物、より好ましくはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアまたはこれらの組み合わせである。周期表および本明細書に使用されるこれらの族の参照については、以前のIUPAC version of the Periodic Table of Elements、例えば第68版 Edition of the Handbook of Chemistry and Physics (CPC Press)に記載されるものを参照されたい。

40

【0030】

キャリア上に存在する触媒として活性な金属の最適な量は、特に特定の触媒として活性な金属に依存する。典型的には、触媒に存在するコバルトの量は、キャリア物質100重量部に対して1から100重量部、好ましくはキャリア物質100重量部に対して10か

50

ら50重量部の範囲であってもよい。

【0031】

触媒として活性な金属は、1つ以上の金属プロモーターまたは共触媒と共に触媒中に存在してもよい。プロモーターは、想定される特定のプロモーターに依存して、金属または金属酸化物として存在してもよい。好適なプロモーターとしては、周期表のIA、IB、IVB、VB、VIBおよび/またはVII B族の金属の酸化物、ランタニドおよび/またはアクチニドの酸化物が挙げられる。好ましくは、触媒は、周期表のIVB、VBおよび/またはVIB族の元素の少なくとも1つ、特にチタン、ジルコニウム、マンガンおよび/またはバナジウムを含む。金属酸化物プロモーターの代替としてまたはこれに加えて、触媒は、周期表のVII Bおよび/またはVII I族から選択される金属プロモーターを含んでいてもよい。好ましい金属プロモーターとしては、レニウム、白金およびパラジウムが挙げられる。

10

【0032】

最も好適な触媒は、触媒として活性な金属としてコバルトおよびプロモーターとしてジルコニウムを含む。別の最も好適な触媒は、触媒として活性な金属としてコバルトならびにプロモーターとしてマンガンおよび/またはバナジウムを含む。触媒中に存在する場合には、プロモーターは、通常キャリア物質の100重量部に対して0.1から60重量部の量で存在する。しかし、プロモーターの最適な量は、プロモーターとして作用するそれぞれの元素に関して変動してもよいことを理解されたい。触媒が触媒として活性な金属としてコバルト、ならびにプロモーターとしてマンガンおよび/またはバナジウムを含む場合、コバルト：(マンガン+バナジウム)原子比は、有利なことには少なくとも12：1である。

20

【発明を実施するための形態】

【0033】

特定の反応器構成および反応レジメンに関して最も適切な条件を決定および選択することは当業者の範囲内であることを理解されたい。

【0034】

本発明は、次の実施例によって例示されるが、これらにまたはこれらによって限定されない。

【実施例1】

30

【0035】

比較例

フィッシャー・トロプシュ法を、触媒を含有する固定床反応器において約210の温度および約40barの圧力にて操作した。

【0036】

高速停止は、反応器への供給物のフローをブロックすると同時に、窒素供給をLHSV 50Nl/l/hに維持することによって行った。反応器を、6分で20bar gの圧力にて底部を介して減圧し、次いでさらに14分で6bar gの圧力に減圧した。

【0037】

反応器温度は高速停止中に測定されたが、高速停止の前の最大反応温度を超えて+100のピーク温度が測定された。

40

【0038】

反応器の再開時に、触媒の不活性化は生じていなかったことが見出された。

【実施例2】

【0039】

比較例

フィッシャー・トロプシュ法は、触媒を含有する固定床反応器において約222の温度および約60barの圧力にて操作した。

【0040】

高速停止は、反応器への供給物のフローをブロックすることによって行った。反応器は

50

、6分で20 bar gの圧力に底部を介して減圧し、次いでさらに14分で6 bar gの圧力に減圧した。

【0041】

反応器の温度は高速停止中に測定されたが、高速停止の前の最大反応温度を超えて300 超過のピーク温度が測定された。より高い温度がこの急騰中に生じたが、測定することはできなかった。

【0042】

反応器の再開時に、反応器が過剰のコークスの形成のためにブロックされたことが見出された。

【実施例3】

【0043】

本発明に記載の実施例

フィッシャー・トロプシュ法は、触媒を含有する固定床反応器中にて約210 の温度および約40 barの圧力にて操作した。

【0044】

高速停止は、反応器への供給物フローおよび反応器からの排出液フローをブロックすることによって行った。反応器は、20 /hから160 /hにて冷却した。次いでこれを、6分で20 bar gの圧力に底部を介して減圧し、次いでさらに14分で6 bar gの圧力に減圧した。

【0045】

反応器の温度は、高速停止中に測定されたが、高速停止の前の最大反応温度を超えて+23 のピーク温度が測定された。

【0046】

反応器の再開時に、触媒の不活性化は生じていなかったことが見出された。

【0047】

上記の比較例1での手順に比べて、本発明に記載の手順が実質的に低いピーク温度をもたらすことは明らかであった。

【実施例4】

【0048】

本発明に記載の実施例

フィッシャー・トロプシュ法は、触媒を含有する固定床反応器において約222 の温度および約60 barの圧力にて操作した。

【0049】

高速停止は、反応器への供給物フローおよび反応器から排出液のフローをブロックすることによって行った。反応器は、20 /hから160 /hにて冷却した。次いでこれを、6分で20 bar gの圧力に底部を介して減圧し、次いでさらに14分で6 bar gの圧力に減圧した。

【0050】

反応器の温度は、高速停止中に測定されたが、高速停止の前の最大反応温度を超えて+25 のピーク温度が測定された。

【0051】

反応器の再開時に、触媒の不活性化は生じていなかったことが見出された。

【0052】

上記の比較例2での手順に比べて、本発明に記載の手順が実質的に低いピーク温度をもたらすことは明らかであった。一部の実験データを表1に要約する。

【0053】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	FT 温度	FT 圧力	高速停止中の供給物および 排出液条件	最大反応温度を超える高速 停止のピーク温度
実施例 1; 比較	210°C	40bar	N ₂ 供給; 底部を介する減圧	+100°C
実施例 2; 比較	222°C	60bar	ブロックされた供給物 底部を介する減圧	>300°Cを超える
実施例 3; 本発明	210°C	40bar	ブロックされた供給物; ブロックされた排出液	+23°C
実施例 4; 本発明	222°C	60bar	ブロックされた供給物; ブロックされた排出液	+25°C

フロントページの続き

- (72)発明者 メステルス, カロルス・マテイアス・アンナ・マリア
オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ハー・ベー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1
- (72)発明者 レーマンス, トーマス・ヨリス
オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ハー・ベー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1
- (72)発明者 スミッツ, ヨハネス・デオドルス・マリア
オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・ハー・ベー・アムステルダム、グラスウエヒ・3 1

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開昭62 - 2 1 5 6 9 2 (J P , A)
特開平04 - 2 2 6 1 8 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
C 1 0 G 2 / 0 0