(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 018794 (13) B1

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
**2013.10.30**

(21) Номер заявки
**201190040**

(22) Дата подачи заявки
**2009.12.14**

(51) Int. Cl. ***B01J 37/16*** (2006.01)
***B01J 23/745*** (2006.01)
***B01J 23/75*** (2006.01)
***B01J 38/58*** (2006.01)
***C10G 2/00*** (2006.01)

## (54) СПОСОБ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ ФИШЕРА-ТРОПША

(31) **61/140,502**
(32) **2008.12.23**
(33) **US**
(43) **2012.02.28**
(86) **PCT/US2009/067944**
(87) **WO 2010/075047 2010.07.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**РЕНТЕК, ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:
**Ибсен Марк, Мохедас Серджио (US)**

(74) Представитель:
**Нилова М.И. (RU)**

(56) US-A1-20040059009
US-A1-5283216
US-A1-5389690

(57) Система активации катализатора Фишера-Тропша, состоящая из реактора с выпускным отверстием для отбираемого сверху газа, функционирующего в режиме, благодаря которому катализатор в объеме жидкого носителя, содержащего дизельное топливо по Фишеру-Тропшу, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинацию, может активироваться в присутствии активирующего газа; конденсатора, содержащего впускное отверстие, связанное через текучую среду с выпускным отверстием реактора для отбираемого сверху газа, и выпускное отверстие для конденсированных жидкостей; и сепаратора, содержащего впускное отверстие, связанное через текучую среду с выпускным отверстием конденсатора, и выпускное отверстие для потока, содержащего главным образом дизельное топливо по Фишеру-Тропшу; и рециркуляционного трубопровода, связывающего через текучую среду выпускное отверстие сепаратора, установку для гидрокрекинга или то и другое с реактором, благодаря чему дизельное топливо по Фишеру-Тропшу, извлеченное из отбираемого сверху газа реактора, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинация могут служить в качестве жидкого носителя для катализатора в реакторе. Также предложен способ активации катализатора Фишера-Тропша.

018794 B1

018794 B1

## Заявление в отношении финансирования научно-исследовательских работ из Федерального бюджета

Не применимо.

## Область техники

Изобретение относится в общем к активации катализатора Фишера-Тропша. В частности, изобретение относится к активации катализатора Фишера-Тропша в активирующем газе (например, синтез-газе) экономически эффективным способом с применением продукта синтеза Фишера-Тропша (например, дизельного топлива по Фишеру-Тропшу) в качестве жидкого носителя.

## Уровень техники

Для удовлетворения растущих потребностей в энергии была проведена большая научно-исследовательская работа. С целью преодоления текущей зависимости от топлив нефтяного происхождения предпринимаются поиски систем и способов для получения видов топлива, которые были бы более легкодоступными, менее опасными с точки зрения защиты окружающей среды и более дешевыми.

Были проведены исследования синтеза углеводородов Фишера-Тропша в качестве способа производства углеводородов из широкого ряда углеродистых и углеводородных исходных веществ. В процессах синтеза Фишера-Тропша уголь, биомассу, метан и другие исходные вещества газифицируют или реформируют с получением синтез-газа, который затем можно превратить в углеводороды с помощью синтеза Фишера-Тропша в присутствии подходящего катализатора Фишера-Тропша.

Подходящие катализаторы включают катализаторы на основе кобальта и железа, которые могут быть на подложке или без подложки и которые можно стимулировать различными другими металлами, такими как медь и калий.

Для активации катализаторов применяют много различных методов активации. Например, для стимулирования железных катализаторов Фишера-Тропша активация может включать активацию монооксидом углерода в режиме активации, например, при температуре примерно от 270 до 325°C и давлении примерно от 0,1 атм (1,5 psi (фунтов на квадратный дюйм)) до 9,5 атм (140 psi). Как правило, высокая активность катализатора коррелирует с присутствием карбидов железа после активации.

Присутствие меди и калия в катализаторе может влиять на активацию катализатора. Проблема с применением для активации моноксида углерода или синтез-газа, содержащего моноксид углерода, связана с возможностью избыточной карбонизации катализатора, из-за чего образуются свободный углерод или некарбидный углерод, при этом активность катализатора снижается. Активность и селективность железного катализатора Фишера-Тропша можно улучшить, если подвергнуть катализатор воздействию синтез-газа, обогащенного водородом, при повышенных температуре и давлении. При реакции обуглероживания предшественника железного катализатора с применением обогащенного водородом синтез-газа и последующей реакции Фишера-Тропша образуется вода. Присутствие воды может предотвратить избыточную карбюризацию катализатора и, таким образом, улучшить активность и селективность катализатора.

Перед активацией катализатор обычно суспендируют в жидком носителе. Такой носитель обычно представляет собой специальную активирующую жидкость, при этом ее приобретение может повлечь значительные расходы. Соответственно в промышленности имеется потребность в системах и способах активации катализатора Фишера-Тропша, которые обеспечат эффективную и экономически выгодную активацию катализатора.

## Краткое описание изобретения

В настоящем патенте описан способ активации катализатора Фишера-Тропша, включающий введение катализатора, активирующего газа и жидкого носителя, содержащего продукт синтеза Фишера-Тропша, в реактор активации; и функционирование в режиме активации, вследствие чего катализатор активируется, при этом жидкий носитель содержит дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинацию. В некоторых вариантах реализации активирующий газ содержит моноксид углерода. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения активирующий газ содержит синтез-газ. Отношение водорода к моноксиду углерода в синтез-газе может находиться в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1,5. Катализатор может содержать металл, выбранный из железа и кобальта. В некоторых случаях катализатор дополнительно содержит по меньшей мере один промотор, выбранный из меди, калия и кремнезёма. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения перед введением в реактор активации катализатор смешивают с жидким носителем.

Способ может также включать удаление отбираемого сверху газа из реактора активации и конденсирование по меньшей мере части отбираемого сверху газа в конденсированную жидкость, при этом жидкий носитель, введенный в реактор активации, содержит по меньшей мере часть такой конденсированной жидкости. Способ может дополнительно включать отделение главным образом продуктов, не являющихся дизельным топливом, от конденсированной жидкости. В некоторых вариантах реализации по меньшей мере от примерно 1 до примерно 90% жидкого носителя в реакторе активации представляет собой конденсированную жидкость. В некоторых вариантах реализации по меньшей мере примерно 50, 60, 70, 80 или 90% жидкого носителя в реакторе активации представляет собой конденсированную жидкость.

В настоящем изобретении также описана система для активации катализатора Фишера-Тропша, состоящая из реактора, содержащего выпускное отверстие для отбираемого сверху газа и функционирующего при подходящем режиме температуры и давления, благодаря которым катализатор в объеме жидкого носителя, содержащего дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинацию, может активироваться в присутствии активирующего газа; конденсатора, имеющего впускное отверстие, находящееся в жидкостном соединении с выпускным отверстием реактора для отбираемого сверху газа, и имеющего выпускное отверстие для конденсированных жидкостей; сепаратора, имеющего впускное отверстие, находящееся в жидкостном соединении с выпускным отверстием конденсатора, и выпускное отверстие для потока, состоящего главным образом из дизельного топлива, полученного по процессу Фишера-Тропша; и рециркуляционного трубопровода, соединяющего посредством жидкостного соединения выпускное отверстие сепаратора, установку для гидрокрекинга или то и другое с реактором, благодаря чему дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, извлеченное из отбираемого сверху газа реактора, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинация могут служить в качестве жидкого носителя для катализатора в реакторе. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения реактор включает промышленный реактор Фишера-Тропша, в котором проводят превращение Фишера-Тропша после активации катализатора. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения реактор включает реактор для активации катализатора, который находится в жидкостном соединении с промышленным реактором Фишера-Тропша, в котором проводят превращение Фишера-Тропша.

Система может также включать смесительную установку, содержащую впускное отверстие для жидкого носителя, впускное отверстие для катализатора, который должен быть активирован, и выпускное отверстие для суспензии катализатора, содержащей катализатор в жидком носителе, при этом выпускное отверстие смесительной установки находится в жидкостном соединении с впускным отверстием реактора. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения система дополнительно содержит нагреватель, установленный на рециркуляционном трубопроводе, при этом нагреватель выполнен с возможностью нагревания жидкого носителя в рециркуляционном трубопроводе до требуемой температуры активации перед введением в реактор.

Рециркуляционный трубопровод может обеспечить по меньшей мере 50, по меньшей мере 60, по меньшей мере 70, по меньшей мере 80 или по меньшей мере 90% объема жидкого носителя в реакторе. Реактор может также содержать охлаждающие змеевики. Охлаждающие змеевики могут находиться в жидкостном соединении с паросборником. Сепаратор может быть выполнен с возможностью отделения потока газа от потока жидкости, содержащей главным образом дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, и от потока жидкости, содержащей главным образом продукты синтеза Фишера-Тропша, не являющиеся дизельным топливом.

Эти и другие варианты реализации изобретения и потенциальные преимущества будут очевидны из следующего подробного описания и чертежа. Другие возможности применения описанной системы и способа станут очевидными после прочтения настоящего изобретения и изучения прилагаемого чертежа. Хотя в следующем описании могут быть представлены конкретные примеры, также предусмотрены другие варианты реализации изобретения. Варианты реализации изобретения, описанные в настоящем патенте, являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения изобретения.

**Краткое описание чертежей**

Для более подробного описания предпочтительного варианта реализации настоящего изобретения будут сделаны ссылки на прилагаемый чертеж, на котором представлена схема системы активации катализатора согласно варианту реализации настоящего изобретения.

**Система обозначений и терминология**

В настоящем патенте термины "синтетический газ" и "синтез-газ" применяют для обозначения газообразного потока, содержащего водород и моноксид углерода. Поток "синтетического газа" или "синтез-газа" может также содержать другие компоненты, например, помимо прочего, поток "синтетического газа" или "синтез-газа" может содержать диоксид углерода, метан и т.п. "Синтез-газ" или "синтетический газ" можно направить из любого места в пределах установки Фишера-Тропша. Например, согласно некоторым вариантам реализации изобретения синтез-газ направляют в реактор для активации катализатора из абсорбера для поглощения диоксида углерода или другого аппарата установки Фишера-Тропша.

Для целей настоящего описания термины "жидкий носитель" и "активирующая жидкость" будут применяться взаимозаменяемо для обозначения среды, с которой катализатор смешивают до активации или во время нее.

## Подробное описание

Обзор.

Настоящее изобретение представляет собой способ активации катализатора Фишера-Тропша с помощью синтез-газа в жидком носителе, полученном по процессу Фишера-Тропша (также называемого в настоящем патенте "активирующей жидкостью") путем введения катализатора, активирующего газа и жидкого носителя в реактор активации. Жидкий носитель можно выбрать из дизельного топлива, полученного по процессу Фишера-Тропша, рециркулированного продукта гидрокрекинга нефти или другого рециркулированного конденсированного жидкого продукта процесса Фишера-Тропша. Хотя жидкий носитель может содержать рециркулируемый продукт процесса Фишера-Тропша, отличный от дизельного топлива, например рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти, следующее описание будет сделано со ссылками на жидкий носитель, содержащий дизельное топливо. Например, верхний сепаратор 40 для дизельного топлива может представлять собой верхний сепаратор для жидкого носителя. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения уровень жидкого носителя поддерживают в реакторе активации за счет конденсирования дизельного топлива из отбираемого сверху газа и повторного использования извлеченного дизельного топлива в реакторе активации, при необходимости, вместе с подпиточным дизельным топливом. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения уровень жидкого носителя поддерживают путем повторного использования в реакторе продукта гидрокрекинга нефти из установки для гидрокрекинга.

Настоящее изобретение позволяет использовать продукты синтеза Фишера-Тропша в качестве жидкого носителя для активации катализатора и устраняет или сводит к минимуму потребность в приобретении специальной активирующей жидкости (например, подпиточного дизельного топлива). С экономической точки зрения для дальнейшей активации может быть предпочтительно применение продукта синтеза Фишера-Тропша за счет повторного использования собранного отогнанного дизельного топлива, рециркулированного продукта гидрокрекинга нефти или другого продукта процесса Фишера-Тропша по сравнению с приобретением специальной активирующей жидкости. Система и процесс активации катализатора Фишера-Тропша будут теперь описаны со ссылкой на чертеж, который представляет собой схему системы 100 активации катализатора. Описанная система и способ позволяют активировать катализатор Фишера-Тропша более экономичным способом, чем традиционные системы и способы, в которых могут применяться специальные активирующие жидкости для активации свежего или рециркулируемого катализатора.

Хотя описание системы и способа активации катализатора сделано со ссылкой на активацию катализатора Фишера-Тропша с помощью синтез-газа (синтетического газа), понятно, что описанные систему и способ можно применять для активации других катализаторов, например катализаторов для гидрокрекинга. Также понятно, что описанная система и способ могут включать активацию катализатора с помощью газа, отличного от синтез-газа. Например, согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор Фишера-Тропша можно активировать с помощью 100% моноксида углерода, синтез-газа, обогащенного моноксидом углерода, или водорода.

Система для активации катализатора Фишера-Тропша.

Система 100 активации катализатора содержит реактор активации 10, аппарат 20 для перемешивания катализатора и верхний сепаратор 40 для дизельного топлива. Система 100 активации катализатора может также содержать активационный паросборник 85 и активационный верхний сепаратор 95 для сепарации охлаждением (холодный сепаратор). Система 100 активации катализатора может также содержать любое количество насосов для поддержания прохождения потока через систему 100. Например, система 100 активации катализатора может содержать циркуляционный насос 50, насос 60 для перекачивания жидкости и насос 86 активационного паросборника. Система 100 активации катализатора может дополнительно содержать теплообменник для поддержания температуры во всей системе 100. Например, согласно варианту реализации, представленному на чертеже, система 100 активации катализатора содержит верхний конденсатор 30, активационный нагреватель 70 сырья для реактора, рециркуляционный нагреватель 80 и охладитель 90. В настоящем изобретении каждый из этих компонентов будет более подробно описан ниже. На чертеже NNF обозначает "обычно поток отсутствует" и загрузочный бункер для катализатора не показан.

Реактор для активации катализатора.

Реактор 10 для активации катализатора представляет собой любой реактор, в котором можно проводить активацию катализатора. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения реактор 10 для активации катализатора представляет собой полномасштабный суспензионный реактор, при этом активация катализатора происходит in situ. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор в количестве несколько тысяч фунтов предварительно обрабатывают в полномасштабном реакторе на суспензионном топливе. Согласно другим вариантам реализации изобретения реактор 10 для активации катализатора представляет собой отдельный реактор для предварительной обработки, в котором можно активировать меньшие количества катализатора. Например, во время работы реактора Фишера-Тропша, когда необходимо обработать только несколько сотен фунтов катализатора, чтобы заменить часть запасов катализатора в полномасштабном реакторе Фишера-Тропша для поддержания активности,

предпочтительным может быть отдельный реактор 10 для предварительной обработки. Реактор 10 для предварительной обработки по конструктивному решению может походить на большой полномасштабный реактор Фишера-Тропша, но быть меньше по размеру. После активации партию активированного катализатора в реакторе 10 можно перегрузить в промышленный реактор Фишера-Тропша.

Аппарат для перемешивания катализатора.

Система 100 активации катализатора содержит аппарат 20 для перемешивания катализатора. Аппарат 20 для перемешивания катализатора представляет собой любую установку, подходящую для перемешивания катализатора, который должен быть активирован, с жидким носителем. Аппарат 20 для перемешивания катализатора может представлять собой, например, смесительный барабан или смесительный чан.

Верхний сепаратор для дизельного топлива.

Система 100 активации катализатора содержит верхний сепаратор 40 для дизельного топлива. Хотя он назван "сепаратором для дизельного топлива", следует иметь в виду, что сепаратор 40 может представлять собой "сепаратор для жидкого носителя", адаптированный для отделения жидкого носителя от других конденсированных жидкостей. Верхний сепаратор 40 для дизельного топлива представляет собой любое устройство, подходящее для отделения дизельного топлива от других конденсированных жидкостей (например, воды) в трубопроводе 35. Сепаратор 40 может разделять жидкости в трубопроводе 35 на два или более потоков. Согласно варианту реализации, представленному на чертеже, верхний сепаратор 40 для дизельного топлива отделяет более легкие углеводороды и воду, которые выходят из сепаратора 40 через трубопровод 43, от дизельного топлива, которое удаляют из сепаратора 40 через трубопровод 41, и от более тяжелых углеводородов, которые выходят из сепаратора 40 через трубопровод 42.

Активационный паросборник.

Реакция Фишера-Тропша является экзотермической и вырабатывает много тепла. Реактор 10 может содержать суспензию, которая перемешивается благодаря введению газообразных реагентов в нижнюю часть реактора 10 и окончательному смешиванию суспензии. Соответственно жидкость, которая может содержать примерно 80% суспензии, смешивается и перемешивается с газом. Может быть предпочтительным как можно дольше поддерживать температуру в реакторе 10 постоянной, чтобы увеличить срок годности катализатора и производство продукта. Поэтому в реактор 10 можно поместить внутреннюю теплообменную структуру 15. Соответственно согласно некоторым вариантам реализации изобретения реактор 10 для активации катализатора содержит теплообменную структуру 15. Теплообменная структура 15 может включать, например, нагревающие/охлаждающие змеевики или теплообменные трубы.

Теплообменная структура 15 может находиться в жидкостном соединении с паросборником 85. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения множество паросборников 85 находятся в жидкостном соединении с множеством теплообменных структур (например, нагревающими/охлаждающими змеевиками 15) в реакторе 10. Один или более паросборник 85 и связанную теплообменную структуру 15 можно применять для предварительного нагревания реактора для активации катализатора до рабочей температуры и/или поддержания определенной требуемой температуры или профиля температур в активационном реакторе 10. Например, температуру в реакторе 10 можно поддерживать по возможности ближе к изотермической температуре, чтобы максимально увеличить эффективность реактора.

Некоторые источники флюида для отвода тепла, например котловую питательную воду, BFW 81 на чертеже, в насыщенном состоянии (насыщенном при определенной температуре и давлении) можно закачивать из активационного паросборника 85 через насос (насосы) 86 и трубопровод 82 в теплообменную структуру 15 в реакторе 10.

Из-за теплоты, выделяющейся во время реакции и перемешивания содержимого реактора, через стенки охлаждающих змеевиков 15 происходит теплообмен и нагревание охлаждающей текучей среды (например, насыщенной воды), поступающей через трубопровод 82. Если вода насыщена, может образоваться пар, который может быть удален из реактора 10 через трубопровод 83. Пар в трубопроводе 84 можно направить в другое место, например в паросборник, для последующего использования. Например, пар, образующийся при определенном давлении, можно применять для выработки электроэнергии или для работы компрессоров и двигателей, т.е. для энергосистемы установки, или можно использовать для применения в других процессах, таких как нагревание текучей среды или нагнетание в химический процесс. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения котловая питательная вода в трубопроводе 82 является насыщенной и кипит при почти одинаковой температуре во всей теплообменной структуре 15. Температура не может изменяться значительно. Регулирование давления в паросборнике 85 можно применять для установления температуры флюида для отвода тепла. Такая температура внутри теплообменной структуры 15 определяет предусмотренный режим охлаждения, т.е. количество теплоты, которое удаляется из суспензии внутри реактора 10.

Специальные секции теплообменной структуры 15 (например, нагревающие/охлаждающие трубы) внутри реактора 10 могут включать расширенные трубы для увеличения теплообмена на участках, где требуется дополнительный теплообмен. В некоторых случаях флюид для отвода тепла в трубопроводе 82 является не насыщенной водой, а представляет собой какой-то другой тип неиспаряющейся жидкости. Скорость циркуляции можно увеличить, регулируя скорость отвода тепла.

Напротив, если флюид, применяемый в паросборнике 85, представляет собой перегретую жидкость, насыщенный пар или другой жидкий теплоноситель, она может нагреть реактор 10 до подходящей температуры активации. Давление в паросборнике 85 применяют вместе с расходом пара для контроля скорости нагрева, тогда как в случае с нагревающим флюидом скорость нагрева регулируют путем циркуляции нагревающего флюида.

Активационный верхний холодный сепаратор.

Система 100 активации катализатора может дополнительно содержать активационный верхний холодный сепаратора 95. Активационный верхний холодный сепаратор можно установить после активационного сепаратора для дизельного топлива 40 и непрерывного охладителя 90. Холодный сепаратор 95 может представлять собой любое устройство, подходящее для отделения более тяжелых углеводородов от более легких углеводородов. Более легкие углеводороды в трубопроводе 3 можно направить на топливо или направить для сжигания. Более тяжелые углеводороды в трубопроводе 96, удаляемые из активационного верхнего холодного сепаратора 95, можно ввести в трубопровод 42, содержащий жидкие углеводороды, не являющиеся дизельным топливом (или жидким носителем), извлеченные в активационном верхнем сепараторе 40 для дизельного топлива.

Установка для гидрокрекинга.

Система 100 активации катализатора может также содержать установку для гидрокрекинга 200. Установка для гидрокрекинга 200 может представлять собой любой известный резервуар для гидрокрекинга, выполненный с возможностью расщепления углеводородов на более маленькие молекулы. Рециркуляционный нефтепровод 210 установки для гидрокрекинга может соединять посредством жидкостного соединения установку 200 для гидрокрекинга с реактором активации 10, например, через аппарат 20 для перемешивания катализатора, благодаря чему рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти можно применять в качестве жидкого носителя.

Насосы.

Система 100 активации катализатора может содержать любое количество насосов для поддержания протекания потока через систему 100. Например, система 100 активации катализатора может содержать циркуляционный насос 50, насос 60 для перекачивания жидкости и насос 86 активационного паросборника. Циркуляционный насос 50 может находиться в жидкостном соединении с реактором активации 10 и выпускным отверстием активационного верхнего сепаратора 40 для дизельного топлива и может служить для рециркуляции дизельного топлива, направляемого из трубопровода 35 обратно в реактор 10. Альтернативным образом или дополнительно, циркуляционный насос 50 можно связать с установкой для гидрокрекинга, благодаря чему рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти можно рециркулировать в реактор 10.

Насос 60 для перекачивания жидкости может находиться в жидкостном соединении с активационным верхним сепаратором 40 для дизельного топлива через трубопровод 42 и может служить для перекачивания жидкостей из указанного сепаратора 40 и трубопроводов 42 (содержащего углеводороды) и/или 44 (содержащего дизельное топливо) в другое место в пределах установки. Например, насос 60 для перекачивания жидкости может служить для введения углеводородов в нефтехимические установки горячей сепарации, входящие в состав установки Фишера-Тропша (указанные нефтехимические установки горячей сепарации не показаны на чертеже), через трубопровод 5. Насос 86 активационного паросборника может служить для закачивания теплообменного флюида в трубопроводе 82 в реактор 10 для активации катализатора. Циркуляционный насос 50, насос 60 для перекачивания жидкости и насос 86 паросборника могут представлять собой любые подходящие насосы, известные специалистам в данной области техники.

Теплообменный аппарат.

В дополнение к внутренней теплообменной структуре 15 в реакторе 10 система 100 активации катализатора может также иметь другой теплообменный аппарат для поддержания температуры во всей системе 100. Например, согласно варианту реализации, представленному на чертеже, система 100 активации катализатора содержит верхний конденсатор 30, активационный нагреватель 70 сырья для реактора, рециркуляционный нагреватель 80 и охладитель 90. Активационный нагреватель сырья 70 установлен на трубопроводе 1 и представляет собой любой нагреватель, подходящий для регулирования температуры активирующего газа в трубопроводе 1. Активационный верхний конденсатор 30 расположен между реактором 10 для активации катализатора и активационным верхним сепаратором 40 для дизельного топлива. Активационный верхний конденсатор 30 может представлять собой любой конденсатор, подходящий для конденсирования газообразного продукта в верхнем трубопроводе 12 реактора в жидкость, который выходит из верхнего конденсатора 30 через трубопровод 35. Рециркуляционный нагреватель 80 установлен между сепаратором 40 и реактором 10 и может представлять собой любой нагреватель, подходящий для нагревания жидкого носителя, рециркулирующего в реактор 10. Текучая среда, рециркулирующая в реактор 10, может содержать часть дизельного топлива из трубопровода 2, рециркулируемого в реактор 10, подпиточное дизельное топливо из трубопровода 4 или их комбинацию. Согласно варианту реализации, представленному на чертеже, охладитель 90 установлен между активационным верхним сепаратором для дизельного топлива 40 и активационным верхним холодным сепаратором 95 и может представлять собой

любой сепаратор, подходящий для охлаждения отбираемого сверху газа, удаляемого из сепаратора 40 через трубопровод 43, перед введением в холодный сепаратор 95. Активационный верхний конденсатор 30, активационный нагреватель 70 сырья для реактора, рециркуляционный нагреватель 80 и охладитель 90 могут представлять собой любые подходящие нагреватели, охладители и конденсаторы, известные специалисту в данной области техники.

Процесс активации катализатора.

Описание процесса активации катализатора с применением жидкого конденсата будет сделано со ссылкой на чертеж.

Активирующий газ вводят в реактор 10 через трубопровод 1. Активирующий газ можно нагреть до требуемой температуры с помощью активационного нагревателя 70 сырья. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения активирующий газ содержит моноксид углерода. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения активирующий газ содержит синтез-газ. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения отношение водорода к моноксиду углерода в активирующем газе находится в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1,5. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения отношение водорода к моноксиду углерода в активирующем газе находится в диапазоне от примерно 1,3 до примерно 1,5. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения отношение водорода к моноксиду углерода в активирующем газе составляет примерно 1,4. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения отношение водорода к моноксиду углерода в активирующем газе находится в диапазоне от примерно 0,6 до примерно 0,7 или составляет 0,67. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор в жидком носителе (например, парафине, дизельном топливе, нефти или их комбинации) сначала нагревают, например до 275°C, в $H_2$, а затем загружают синтез-газ для активации.

Катализатор.

Катализатор для активирования (например, свежий или рециркулируемый катализатор) вводят в аппарат 20 для перемешивания катализатора через трубопровод 18. Катализатор может представлять собой катализатор Фишера-Тропша, эффективный с точки зрения катализа превращения моноксида углерода и водорода в $C^{2+}$ углеводороды. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор содержит кобальт. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор содержит железо. Катализатор Фишера-Тропша, который может быть активирован согласно предложенной системе и способу, описан в заявке на патент США 12/198459, которая тем самым включена в настоящий документ в той степени, которая обеспечивает подробности и объяснения, дополняющие описание настоящего изобретения.

В некоторых вариантах реализации массовая концентрация (в процентах) описанного железного катализатора в реакторной суспензии (например, в барботируемом колонном суспензионном реакторе или SBCR) находится в диапазоне от примерно 5 до примерно 30%. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения массовая концентрация (в процентах) железного катализатора в реакторе на суспензионном топливе находится в диапазоне от примерно 15 до примерно 30 мас.%. В качестве альтернативы массовая концентрация (в процентах) катализатора в суспензионной фазе может лежать в диапазоне от примерно 20 до примерно 30%.

Катализатор для активации (например, свежий или рециркулируемый катализатор) вводят через трубопровод 18 в аппарат 20 для перемешивания катализатора вместе с жидким носителем, который направляют в указанный аппарат 20 через трубопровод 7. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения жидкий носитель содержит дизельное топливо. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения жидкий носитель содержит рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения жидкий носитель содержит дизельное топливо и рециркулирующие жидкие нефтепродукты. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения часть подпиточного дизельного топлива в трубопроводе 6 вводят через трубопровод 7 в аппарат 20 для смешивания. Такое подпиточное дизельное топливо может представлять собой нефтяное дизельное топливо или синтетическое дизельное топливо (т.е. может представлять собой дизельное топливо, полученное согласно процессу Фишера-Тропша или дизельное топливо, полученное без применения процесса Фишера-Тропша). Свежее дизельное топливо можно применять в качестве жидкого подпиточного потока для аппарата 20 для перемешивания катализатора. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения (не показано на чертеже), рециркулируемое дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, выходящее из верхнего сепаратора 40 для дизельного топлива через трубопровод 41, можно направить в аппарат 20 для применения в качестве активирующей жидкости при последующем образовании суспензии. В некоторых вариантах реализации жидкий носитель может содержать рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти.

В аппарате 20 для перемешивания катализатора катализатор, который должен быть активирован, смешивают с жидким носителем. Перемешанную катализаторную суспензию вводят в реактор 10 для активации катализатора через трубопровод 25.

Рабочий режим.

В реакторе активации 10 катализатор активируется в присутствии активирующего газа в режиме активации катализатора. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения рабочий режим включает

предварительно выбранный режим температуры и давления. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения такой предварительно выбранный температурный режим включает температуру в диапазоне от примерно 230 до примерно 300°C. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения предварительно выбранный температурный режим включает температуру от примерно 230 до примерно 280°C. В некоторых вариантах реализации активация катализатора происходит при примерно 275°C. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения предварительно выбранный режим давления включает давление в диапазоне от примерно 15 psig (манометрическое давление в фунтах на квадратный дюйм) до примерно 150 psig. В некоторых вариантах реализации активация катализатора происходит при давлении менее чем примерно 140 psig. Согласно конкретным вариантам реализации изобретения режим активации включает температуру примерно 275°C и давление примерно 140 psig.

Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор активируется при контакте указанного катализатора со смесью газообразного водорода и моноксида углерода при температуре от примерно 230 до 300°C, в течение примерно 0,5-12 ч, при парциальном давлении водяного пара примерно 1 psig, при этом указанная активация эффективно увеличивает активность и/или селективность активированного катализатора при последующем образовании углеводородов с помощью реакции Фишера-Тропша. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения активация в синтез-газе происходит на протяжении до 6 ч. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения катализатор активируется при приведении в контакт указанного катализатора со смесью газообразного водорода и моноксида углерода при температуре от примерно 230 до 300°C, в течение примерно 0,5-5 ч.

Согласно некоторым вариантам реализации изобретения содержащую катализатор подложку (например, $MgAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$-$SiO_2$, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $SiO_2$-$Al_2O_3$ и т.п.) в нефти или парафине сначала нагревают до 200°C в $N_2$, а затем загружают синтез-газ, при этом температуру линейно увеличивают до величины в диапазоне от примерно 285 до 300°C. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения температуру линейно увеличивают от 200°C до температуры от примерно 285 до примерно 300°C при скорости изменения в диапазоне от 1 до примерно 5°C/мин.

Во время активации часть жидкого носителя (например, часть дизельного топлива, когда жидкий носитель содержит дизельное топливо) выкипает и становится частью потока пара, выходящего из реактора 10 через верхний трубопровод 12. Пар в верхнем трубопроводе 12 вводят в активационный верхний конденсатор 30. В активационном верхнем конденсаторе 30 жидкий носитель в трубопроводе 12 конденсируется и выходит из конденсатора 30 через трубопровод 35. Жидкий носитель можно отделить от других продуктов в трубопроводе 35 в верхнем сепараторе 40 и извлечь через трубопровод 41.

Газ, выходящий из сепаратора 40, можно охладить с помощью охладителя 90 и направить в активационный верхний холодный сепаратор 95. В холодном сепараторе 95 низкокипящие углеводороды отделяются от высококипящих углеводородов. Трубопровод 3 можно применять для удаления остаточного газа (низкокипящих углеводородов, непрореагировавшего синтез-газа) из сепаратора 95. Газ в трубопроводе 3 можно направить для объединения с топливом или направить на факел. Жидкость выходит из активационного верхнего холодного сепаратора 95 через трубопровод 96. Высококипящие жидкие углеводороды в трубопроводе 96 можно объединить с углеводородами в трубопроводе 42, выходящими от сепаратора 40, и возможно с частью углеводородов из трубопровода 2, выходящих через трубопровод 44, направляя их в выходной трубопровод 5, содержащий нефтепродукты. Углеводороды в трубопроводе 5 можно направить в резервуар для горячей сепарации установки Фишера-Тропша с помощью насоса 60 для перекачивания жидкости.

Дизельное топливо, извлеченное из активационного верхнего сепаратора для дизельного топлива 40 в трубопровод 2, можно закачать с помощью циркуляционного насоса 50 через рециркуляционный нагреватель 80 и возвратить в реактор 10 для активации катализатора. Рециркуляционный нагреватель 80 будет нагревать рециркулируемое дизельное топливо до температуры, необходимой для активации. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения часть подпиточного дизельного топлива в трубопроводе 6 объединяют через трубопровод 4 с рециркулирующим дизельным топливом в трубопроводе 2 перед рециркуляционным нагревателем 80 или после него. Согласно другим вариантам реализации изобретения рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти из установки для гидрокрекинга рециркулируют в реактор активации для применения в качестве жидкого носителя. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения рециркулируемое дизельное топливо и рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти применяют в качестве жидкого носителя в реакторе активации.

Хотя были показаны и описаны предпочтительные варианты реализации изобретения, специалист в данной области техники может осуществить их модификации, не отклоняясь от духа и идей изобретения. Варианты реализации изобретения, описанные в настоящем патенте, являются исключительно иллюстративными и не предполагают ограничить изобретение. Многие варианты и модификации изобретения, описанные в настоящем патенте, являются возможными и находятся в рамках объема настоящего изобретения. Когда точно указаны численные диапазоны или ограничения, следует иметь в виду, что они включают итеративные диапазоны или ограничения подобной величины, попадающей в пределы таких точно указанных диапазонов или ограничений (например, от примерно 1 до примерно 10 включает 2, 3, 4 и т.п.; больше чем 0,10 включает 0,11, 0,12, 0,13 т.д.). Применение термина "возможно" в отношении лю-

бого элемента пункта формулы изобретения означает, что этот рассматриваемый элемент необходим или, альтернативным образом, не необходим. Подразумевают, что обе альтернативы находятся в рамках формулы изобретения. Следует понимать, что применение более широких терминов, таких как содержит, включает, имеет и т.п., обеспечивает поддержку более узким терминам, таким как состоящий из, в основном, состоящий из, по существу состоящий из и т.п.

Соответственно, объем охраны не ограничен описанием, приведенным выше, но ограничен только прилагаемой далее формулой изобретения, объем которой включает все эквиваленты предмета изобретения. Каждый пункт формулы изобретения включен в описание патента в виде варианта реализации настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения также представляет собой дополнительное описание и дополняет предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения. Описания всех патентов, заявок на патент и публикаций, цитируемых в настоящем патенте, включены в настоящий документ посредством ссылки в той степени, которая обеспечивает характерные, методологические или другие подробности, дополняющие систему и способ, описанные в настоящем изобретении.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ активации катализатора Фишера-Тропша, согласно которому

подают катализатор, активирующий газ и жидкий носитель, содержащий дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинацию, в реактор активации;

активируют катализатор в реакторе активации в условиях, подходящих для активации;

удаляют отбираемый сверху газ из реактора активации и

конденсируют по меньшей мере часть отбираемого сверху газа в конденсированную жидкость;

при этом по меньшей мере часть указанной конденсированной жидкости добавляют в жидкий носитель, вводимый в реактор активации.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что активирующий газ выбирают из группы, состоящей из моноксида углерода, водорода и синтез-газа.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор содержит металл, выбранный из железа и кобальта, и возможно промотор, выбранный из группы, состоящей из меди, калия и диоксида кремния.

4. Способ по п.1 дополнительно включающий стадию, на которой отделяют преимущественно продукты, не являющиеся дизельным топливом, от конденсированной жидкости.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере 1% жидкого носителя в реакторе активации представляет собой конденсированную жидкость.

6. Система для активации катализатора Фишера-Тропша для осуществления способа по п.1, включающая

реактор, имеющий выпускное отверстие для отбираемого сверху газа и функционирующий при температуре и давлении, при которых происходит активация катализатора в объеме жидкого носителя, содержащего дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинацию, в присутствии активирующего газа;

конденсатор, имеющий впускное отверстие, которое находится в жидкостном соединении с выпускным отверстием реактора для отбираемого сверху газа, и выпускное отверстие для конденсированных жидкостей;

сепаратор, имеющий впускное отверстие, которое находится в жидкостном соединении с выпускным отверстием конденсатора, и выпускное отверстие для потока, содержащего преимущественно дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша;

рециркуляционный трубопровод, соединяющий посредством жидкостного соединения выпускное отверстие сепаратора, установку для гидрокрекинга или то и другое с реактором, благодаря чему дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, извлеченное из отбираемого сверху газа реактора, рециркулированный продукт гидрокрекинга нефти или их комбинация могут служить в качестве жидкого носителя для катализатора в реакторе.

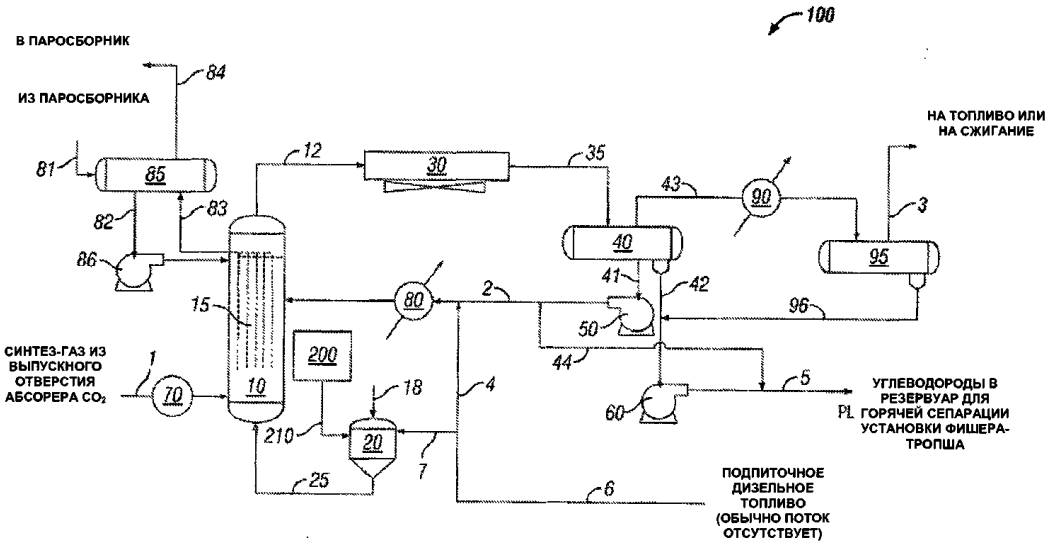
7. Система по п.6, отличающаяся тем, что реактор представляет собой полномасштабный реактор Фишера-Тропша, в котором после активации катализатора проводят реакцию Фишера-Тропша или реактор для активации катализатора, который находится в жидкостном соединении с полномасштабным реактором Фишера-Тропша, в котором проводят реакцию Фишера-Тропша.

8. Система по п.6, дополнительно включающая смесительную установку, имеющую впускное отверстие для жидкого носителя, впускное отверстие для катализатора, который подвергают активации, и выпускное отверстие для суспензии катализатора, содержащей катализатор в жидком носителе, при этом выпускное отверстие смесительной установки соединено посредством жидкостного соединения с впускным отверстием реактора; нагреватель, установленный на рециркуляционном трубопроводе, при этом нагреватель выполнен с возможностью нагревания жидкого носителя в рециркуляционном трубопроводе до требуемой температуры активации перед введением в реактор.

9. Система по п.6, отличающаяся тем, что рециркуляционный трубопровод обеспечивает по мень-

шей мере 50% объема жидкого носителя в реакторе.

10. Система по п.6, отличающаяся тем, что сепаратор предназначен для разделения потока, выходящего из конденсатора на поток газа, поток жидкости, содержащей преимущественно дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша, и поток жидкости, содержащей преимущественно продукты синтеза Фишера-Тропша, не являющиеся дизельным топливом.




Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2