



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 361 900** (13) **C2**

(51) МПК
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006136143/04, 04.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.03.2005

(30) Конвенционный приоритет:
16.03.2004 GB 0405786.5

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2008

(45) Опубликовано: 20.07.2009 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 0151194 A1, 19.07.2001. WO 03033131
A1, 24.04.2003. US 2568953 A, 25.09.1951. US
4093029 A, 06.06.1978. RU 2002118218 A,
10.01.2004.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 16.10.2006

(86) Заявка РСТ:
GB 2005/000955 (04.03.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/090522 (29.09.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БАУЭ Майкл Джозеф (GB)

(73) Патентообладатель(и):

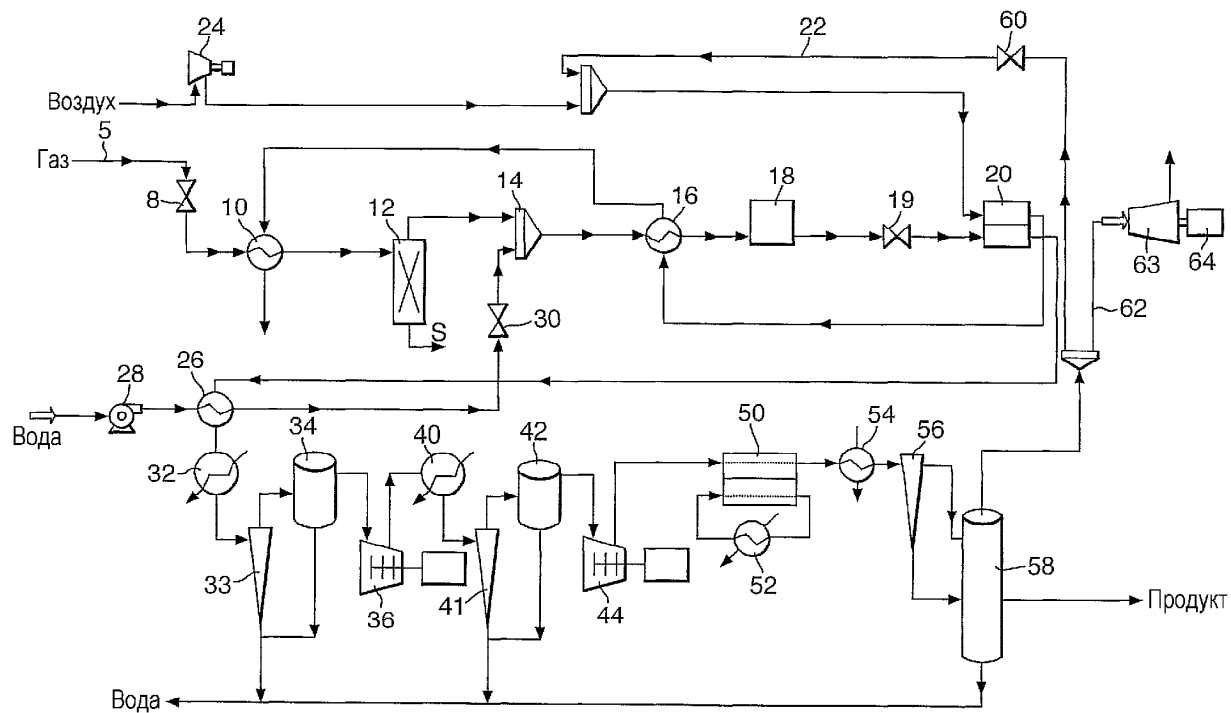
КОМПАКТДЖТЛ ПиЭлСи (GB)

(54) ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С БОЛЕЕ ДЛИННЫМИ ЦЕПЯМИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу переработки природного газа для образования углеводородов с более длинными цепями, включающий реформинг природного газа с водяным паром под давлением в интервале от 0,4 до 0,6 МПа для образования смеси окиси углерода и водорода, охлаждение смеси, компремирование этой смеси с использованием двух последовательных ступеней сжатия с охлаждением между двумя ступенями до давления в интервале от 1,8 до 2,2 МПа, так что степень сжатия на каждой ступени не превышает 2,5:1 и затем проведение с этой

смесью синтеза Фишера-Тропша для образования углеводородов с более длинными цепями, причем продукт синтеза Фишера-Тропша разделяют конденсацией на жидкую фазу и остаточный газ и по меньшей мере часть этого остаточного газа используют для генерирования электрической энергии для проведения двух ступеней компрессии. Применение данного способа позволяет снизить эксплуатационные и капитальные затраты на установку. Также изобретение относится к установке для осуществления предложенного способа. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C10G 2/00 (2006.01)**B01J 19/24** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006136143/04, 04.03.2005**(24) Effective date for property rights:
04.03.2005(30) Priority:
16.03.2004 GB 0405786.5(43) Application published: **27.04.2008**(45) Date of publication: **20.07.2009 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **16.10.2006**(86) PCT application:
GB 2005/000955 (04.03.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/090522 (29.09.2005)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

BAUEh Majkl Dzhozef (GB)

(73) Proprietor(s):

KOMPAKTDZhTL PiEhI Si (GB)**(54) PROCESSING OF NATURAL GAS FOR PRODUCTION OF HYDROCARBONS WITH LONGER CHAINS**

(57) Abstract:

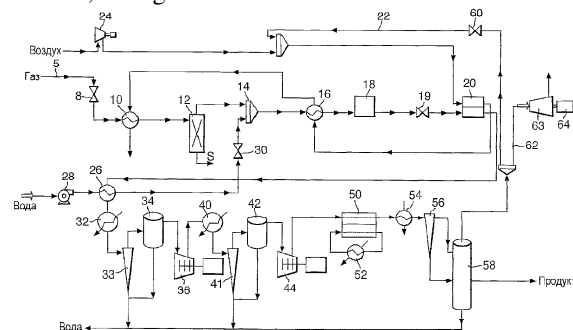
FIELD: mining.

SUBSTANCE: method of processing natural gas for production of hydrocarbons with longer chains consists in reforming of natural gas with water steam under pressure within interval from 0.4 to 0.6 MPa for creating mixture of oxide of carbon and hydrogen, in mixture cooling, in compressing this mixture using two successive stages of compression including cooling between these two stages to pressure within interval from 1.8 to 2.2 MPa so, that degree of compression at each stage does not exceed 2.5:1, and further method consists in performing Fisher-Tropsh synthesis with this mixture for production of hydrocarbons with longer chains; also product of Fisher-Tropsh synthesis is separated with condensation into liquid phase and residual gas, and

at least part of this residual gas is used for generating electric energy for performing two-stage compression.

EFFECT: reduced operation and capital costs for installation.

8 cl, 1 dwg



Данное изобретение относится к химическому способу превращения природного газа в углеводороды с более длинными цепями и к установке, включающей каталитические реакторы, пригодные для использования при осуществлении способа.

В заявках WO 01/51194 и WO 03/048034 (Accentus plc) описан способ, по которому метан реагирует с водяным паром с образованием окиси углерода и водорода в первом каталитическом реакторе; полученную газовую смесь затем используют для проведения синтеза Фишера-Тропша во втором каталитическом реакторе. Суммарным результатом является превращение метана в углеводороды с более высоким молекулярным весом, которые обычно являются жидкими в условиях окружающей среды. Две ступени процесса, реформинг метан/водяной пар и синтез Фишера-Тропша, требуют различных катализаторов, и для каждой ступени описаны каталитические реакторы. Каталитические реакторы дают возможность передачи тепла к реакционным газам или от них, соответственно, так как реакции являются, соответственно, эндотермической и экзотермической; тепло, требуемое для реформинга метан/водяной пар, может быть обеспечено горением. Две ступени работают наиболее эффективно под различным давлением, но подъем давления между двумя ступенями дорог и использует энергию. Согласно настоящему изобретению предложен способ переработки природного газа для образования углеводородов с более длинными цепями, который включает реформинг природного газа с водяным паром под давлением в интервале от 0,4 до 0,6 МПа (от 4 до 6 атм) с образованием смеси окиси углерода и водорода, охлаждение смеси, сжатие этой смеси с использованием двух последовательных ступеней компрессии с охлаждением между двумя ступенями до давления в интервале от 1,8 до 2,2 МПа (от 18 до 22 атм), и затем проведение с этой смесью синтеза Фишера-Тропша для получения углеводородов с более длинными цепями.

Обычно должно быть необходимо довести давление природного газа до подходящего давления (например, между 0,4 и 0,6 МПа) до того, как природный газ смешивают с водяным паром перед реформингом. Предпочтительно синтез Фишера-Тропша проводят под давлением в интервале 1,9-2,2 МПа (19-21 атм). (В любом случае величина давления представляет абсолютное давление.)

В процессе образуется также остаточный газ, который содержит водород и часть газообразных углеводородов. Предпочтительно по меньшей мере часть этого остаточного газа используют для генерирования электроэнергии, например, в качестве топлива для турбины, используемой для того, чтобы приводить в движение генератор. Это не только обеспечивает электроэнергию для осуществления процесса, например, для работы компрессоров, но также и дает избыточную электроэнергию для других целей.

Остаточный газ может быть также использован для превращения всей двуокиси углерода в природном газе в окись углерода путем осуществления обратной реакции конверсии водяного газа после синтеза Фишера-Тропша.

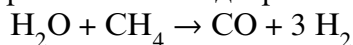
Предпочтительно и реакцию реформинга метан/водяной пар, и синтез Фишера-Тропша проводят, используя компактные каталитические реакторы. Такой каталитический реактор предпочтительно включает множество металлических пластин в пакете, сформованных и расположенных так, чтобы разграничить первый и второй каналы потока жидкости, причем каналы расположены в пакете поочередно, чтобы обеспечить хороший термический контакт между средами в них. Там, где необходимо, должны быть соответствующие катализаторы в зависимости от желаемой реакции. Для того чтобы гарантировать требуемый хороший термический контакт в случае реактора, осуществляющего реформинг водяной пар/метан, каналы и первого, и второго потоков могут быть глубиной между 2 мм и 10 мм, предпочтительно, менее 6 мм в направлении, нормальном пластинам, более предпочтительно, глубиной в интервале от 5 мм до 3 мм; в случае реактора Фишера-Тропша реакционные каналы предпочтительно имеют глубину меньше 10

мм. Волнистая металлическая фольга, фольга с выдавленными углублениями, металлические сетки или волнистые или гофрированные листы металлического картона могут быть использованы в качестве подложки для каталитической структуры внутри каналов, чтобы улучшить теплопередачу и площадь поверхности катализатора. Эти каталитические структуры предпочтительно являются удаляемыми из прорезей в пакете, так что они могут быть заменены, после обработки катализатора.

Реакторы такого типа обеспечивают короткую длину диффузионного пути, так что коэффициенты тепло- и массопередачи могут быть высокими, и, следовательно, могут быть высокими скорости химических реакций. Поэтому такой реактор может обеспечить высокую плотность мощности.

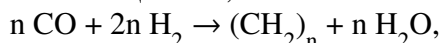
Изобретение будет теперь описано дополнительно и более конкретно посредством только примера и с обращением к прилагаемому чертежу, на котором изображена схема химического процесса по изобретению.

Изобретение относится к химическому процессу для превращения природного газа (в основном метана) в углеводороды с более длинными цепями. Первая стадия включает реформинг с водяным паром, то есть природный газ смешивают с водяным паром и затем подвергают реакции:



Эта реакция является эндотермической и может быть катализована родиевым или платинородиевым катализатором в первом канале протока газа. Тепло, требуемое для того, чтобы вызвать эту реакцию, может быть обеспечено сжиганием такого горючего газа, как метан или водород, которое является экзотермическим и может быть катализовано палладиевым катализатором в смежном втором канале протока газа. В обоих случаях катализатор предпочтительно находится на стабилизированном кремнеземом носителе, который образует на металлической подложке покрытие, обычно менее 100 мкм толщиной. Реакция горения может происходить при атмосферном давлении, но реакция реформинга должна протекать под давлением между 4 и 5 атм. Тепло, генерируемое при горении, должно быть передано через металлическую пластину, отделяющую смежные каналы.

Газовую смесь, полученную реформингом водяной пар/метан, затем используют для осуществления синтеза Фишера-Тропша для образования углеводородов с более длинными цепями, то есть:



которая является экзотермической реакцией, происходящей при повышенной температуре, обычно между 190°C и 280°C, например при 210°C, и под повышенным давлением, обычно между 1,8 МПа и 2,1 МПа (абсолютные значения), например, 2,0 МПа, в присутствии такого катализатора, как железо, кобальт или магнетит, сплавленный с калиевым промотором. Предпочтительный катализатор для синтеза Фишера-Тропша включает покрытие из гамма окиси алюминия с удельной площадью поверхности 140-230 м²/г с примерно 10-40% кобальта (по массе по сравнению с окисью алюминия) и с таким промотором, как рутений, платина или гадолиний, который составляет менее 10% от массы кобальта. Кобальт, несущий слой гамма окиси алюминия на поверхности металлической фольги, обычно имеет толщину 120-180 мкм.

Обращаясь теперь к чертежу, химический процесс в целом показан на схеме, где показаны составляющие установки. Исходный природный газ 5 состоит, главным образом, из метана, в данном примере с примесью высших углеводородов от C₂ до C₁₁. Обычно эти высшие углеводороды присутствуют в количестве до 10 об.% в зависимости от источника природного газа. Газовое сырье 5 может быть, например, под давлением 1 МПа (10 атм).

Давление газа регулируют клапаном 8 до 0,6 МПа и затем газ 5 предварительно

нагревают до примерно 400°C в теплообменнике 10, используя горячий отходящий газ каталитического сжигания, и затем подают в систему обессеривания 12 с твердой насадкой, которая снижает содержание серы в газе до 0,1 ч/млн или ниже. бессеренный природный газ 5 смешивают с водяным паром, например, в жидкостном вихревом смесителе 14. Газопаровую смесь нагревают в теплообменнике 16, используя горячий отходящий газ каталитического сжигания так, чтобы газовая смесь была при температуре 500°C. Смесь поступает в адиабатический реактор предреформинга 18 с неподвижным слоем, где он контактирует с катализатором метанирования на никелевой или платинородиевой основе. Высшие углеводороды реагируют с водяным паром, образуя метан и СО.

Газовая смесь, состоящая, главным образом, из метана, водяного пара и небольшой доли окиси углерода, выходит из реактора предреформинга при более низкой температуре, обычно 450°C. Затем давление снижают клапаном 19 до 0,45 МПа (абсолютное давление) перед входом в реактор реформинга 20. Реактор 20 является компактным каталитическим реактором описанного выше типа, изготовленным из пакета пластин, которые разделяют пути движения потоков для эндотермических и экзотермических реакций, которые находятся в хорошем термическом контакте и которые содержат соответствующие катализаторы, например, на подложках из волнистой металлической фольги. Каналы реформинга в реакторе реформинга 20 содержат платинородиевый катализатор, и водяной пар и метан реагируют, образуя окись углерода и водород. Температура в реакторе реформинга возрастает с 450°C на входе до примерно 800-850°C на выходе. Скорости потоков водяного пара и газа, подаваемых в смеситель 14, являются такими, что мольное соотношение водяной пар : углерод, подаваемое в реактор реформинга 20, находится между 1,2-1,6 и, предпочтительно, между 1,3 и 1,5. В зависимости от содержания высших углеводородов в газе 5 соотношение водяной пар : углерод на входе в реактор предреформинга должно быть, следовательно, выше чем это.

Тепло для эндотермических реакций в реакторе реформинга 20 обеспечивается каталитическим сжиганием смеси углеводородов с короткой цепью и водорода, которая представляет собой остаточные газы 22 от синтеза Фишера-Тропша; этот остаточный газ 22 объединяют с потоком воздуха, обеспечиваемым воздуходувкой 24. Горение происходит на катализаторе палладий/платина внутри смежных проточных каналов в реакторе реформинга 20. Маршрут газов горения, по меньшей мере почти, идет противотоком относительно маршрута газа реформинга. Катализатор может включать в качестве носителя гамма окись алюминия, покрытую смесью палладий/платина 3:1, которая является эффективным катализатором в широком интервале температур. Горючая газовая смесь может подаваться ступенчато вдоль реактора 20, чтобы гарантировать, что горение происходит по всей длине каналов горения.

Смесь окиси углерода и водорода при температуре выше 800°C выводят из реактора реформинга 20 и резко охлаждают до температуры ниже 400°C пропусканием ее через парогенерирующий теплообменник 26. Воду в этот теплообменник подают насосом 28, и водяной пар для процесса реформинга подают отсюда через регулирующий клапан 30 в смеситель 14. Газовую смесь затем дополнительно охлаждают в теплообменнике 32 охлаждающей водой до температуры около 60°C, так что избыточная вода конденсируется, и разделяют, пропуская через циклон 33 и разделительный сосуд 34. Затем компрессором 36 повышают давление газовой смеси примерно в 2,5 раза, и снова охлаждают газовую смесь в теплообменнике 40 перед пропусканием через второй циклон 41 и разделительный сосуд 42, для удаления всей сконденсировавшейся воды. Сепарированную воду возвращают в цикл в контур генерирования пара. Газ затем компремируют до 20 атм во втором компрессоре 44.

Поток высокого давления окиси углерода и водорода подают затем в

каталитический реактор Фишера-Тропша 50, который опять является компактным каталитическим реактором, образованным из пакета пластин, как описано выше; реакционная смесь протекает по одному набору каналов, тогда как хладоноситель протекает через другой набор.

5 Продукты реакции с синтеза Фишера-Тропша, преимущественно вода и углеводороды, такие как парафины, охлаждают, чтобы сконденсировать жидкости, пропуская через теплообменник 54 и циклонный сепаратор 56, после чего следует сепарационная камера 58, в которой разделяют три фазы: воду, углеводороды и остаточные газы, и углеводородный продукт стабилизируют под атмосферным
10 давлением. Углеводороды, которые остались в газовой фазе, и избыточный водородный газ (остаточные газы синтеза Фишера-Тропша 22) отбирают и делят на части. Одна часть проходит через понижающий давление клапан 60 на обеспечение топливом процесса каталитического горения в реакторе реформинга 20 (как описано выше). Оставшиеся остаточные газы 62 подают на газовую турбину 63, которая
15 приводит в действие генератор электрической энергии 64.

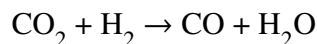
Газовая турбина 64 генерирует всю энергию для установки и имеет достаточную мощность для экспорта избытка. Главными потребителями электроэнергии установки являются компрессоры 34 и 44 и насосы 24 и 28; электроэнергия может быть также
20 использована для работы вакуумной дистилляционной установки для обеспечения технологической водой для генерирования водяного пара и для обеспечения питьевой водой.

Из приведенных выше уравнений должно быть ясно, что стадия реформинга с водяным паром производит больше водорода, чем требуется для синтеза Фишера-Тропша. Соответственно, остаточные газы 22 содержат значительное
25 количество водорода, а также низших алканов (скажем, от C1 до C5). Однако остаточные газы 22 содержат также значительное количество окиси углерода. Они могут быть поэтому подвергнуты второму синтезу Фишера-Тропша проходом через второй такой реактор (не показан) так, чтобы повысить общую конверсию окиси углерода и получить несколько больше целевого продукта.

30 Фактическая степень сжатия для компрессоров 36 и 44 составляет примерно 2,5:1. Работа компрессоров при более высокой степени сжатия будет повышать температуру газа до такого высокого уровня, что требование мощности на валу станет избыточным. Если синтез Фишера-Тропша проводят при примерно 2,0 МПа, двух компрессоров 36 и 44 достаточно до тех пор, пока реактор реформинга 20 находится
35 под давлением выше примерно 0,4 МПа. Работа реактора реформинга водяной пар/метан 20 при таком повышенном давлении имеет тот недостаток, что конверсия метана понижается, обычно примерно на 5-10%, но это более чем компенсируется снижением капитальных и эксплуатационных затрат. Напротив, для того, чтобы работать с одним компрессором, было бы необходимо проводить реформинг под
40 давлением около 0,8 МПа, и это могло бы понизить конверсию метана примерно на 15%. И, с другой стороны, если реакцию реформинга проводить при 0,1 МПа (1 атм), это могло бы потребовать четырех последовательных ступеней компрессии и примерно удвоило требуемую мощность.

Дополнительное преимущество осуществления реформинга при таком
45 повышенном давлении сказывается на требуемом размере трубопроводов. Скорость газа обычно не превышает $18 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, так что для заданного массового расхода требуемый диаметр трубы значительно возрастает, когда понижается давление и плотность газа. Например, для установки производительностью 1000 баррелей продукта в сутки при давлении 0,5 МПа объемный расход смеси водород/окись
50 углерода (синтез-газ) составит примерно $48000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, что потребует трубопровода диаметром около 1,0 м. В противоположность этому, если давление будет атмосферным, объем газа будет в 5 раз больше, и трубопровод должен будет иметь диаметр около 2,2 м.

Имеется несколько ситуаций, при которых природный газ содержит также двуокись углерода. При модификации описанного выше процесса часть остаточного газа 22 (который богат водородом) возвращают в смесь природный газ/водяной пар в смесителе 14 так, чтобы он протекал через реактор предреформинга 18. Остаточный газ 22 содержит углеводороды с короткой цепью, но они превращаются в метан в реакторе предреформинга 18. Газовая смесь, входящая в реактор реформинга 20, содержит следовательно метан, водяной пар, водород и двуокись углерода. Водород может реагировать с двуокисью углерода по обратной реакции конверсии водяного газа:



Эта реакция может протекать в реакторе реформинга 20 и позволяет снизить концентрацию двуокиси углерода до равновесного уровня при условиях давления и температуры в реакторе реформинга 20. (Даже если природный газ 5 не содержит двуокись углерода, при соотношении водяной пар/метан 1,5 будет иметься небольшая доля, около 5%, двуокиси углерода, образовавшейся в реакторе реформинга 20.) Любое дополнительное количество двуокиси углерода в газе питания может поэтому превращаться в окись углерода при условии, что имеется достаточно доступного свободного водорода. Водяной пар, присутствующий в остаточном газе 22, и вода, образовавшаяся по этой обратной реакции конверсии водяного газа, должна быть принята в расчет при выборе начального соотношения водяной пар/метан в смесителе 14.

Формула изобретения

1. Способ переработки природного газа для образования углеводородов с более длинными цепями, включающий реформинг природного газа с водяным паром под давлением в интервале от 0,4 до 0,6 МПа для образования смеси окиси углерода и водорода, охлаждение смеси, компремирование этой смеси с использованием двух последовательных ступеней сжатия с охлаждением между двумя ступенями до давления в интервале от 1,8 до 2,2 МПа, так что степень сжатия на каждой ступени не превышает 2,5:1 и затем проведение с этой смесью синтеза Фишера-Тропша для образования углеводородов с более длинными цепями, причем продукт синтеза Фишера-Тропша разделяют конденсацией на жидкую фазу и остаточный газ и по меньшей мере часть этого остаточного газа используют для генерирования электрической энергии для проведения двух ступеней компрессии.

2. Способ по п.1, в котором синтез Фишера-Тропша проводят под давлением в интервале от 1,9 до 2,1 МПа.

3. Способ по п.1 или 2, в котором воду для реакции реформинга с водяным паром получают, по меньшей мере частично, с установки вакуумной дистилляции.

4. Способ по п.3, в котором воду для реакции реформинга с водяным паром получают, по меньшей мере частично, с установки вакуумной дистилляции, снабжаемой электрической энергией, генерированной от остаточного газа.

5. Способ по п.1 или 2, в котором и реакцию реформинга метан/водяной пар, и реакцию синтеза Фишера-Тропша проводят, используя соответствующие компактные каталитические реакторы, каждый из которых включает множество металлических пластин, образующих пакет и разграничивающих первый и второй каналы потока жидкости, причем каналы расположены в пакете поочередно, чтобы обеспечить хороший термический контакт.

6. Способ по п.1 или 2, в котором природный газ содержит некоторое количество двуокиси углерода; и способ включает также разделение продукта синтеза Фишера-Тропша на жидкую фазу и остаточный газ, и использование этого остаточного газа для проведения обратной реакции конверсии водяного газа после синтеза Фишера-Тропша.

7. Установка для переработки природного газа для образования углеводородов с

более длинными цепями, где установка включает первый реактор для реформинга метан/водяной пар и второй реактор для синтеза Фишера-Тропша и два последовательные компрессора между первым и вторым реакторами, причем каждый компрессор обеспечивает степень сжатия не более чем 2,5:1, и теплообменник для
5 охлаждения компремированных газов между двумя компрессорами, и в которой каждый реактор включает множество металлических пластин, образующих пакет и разграничивающих первый и второй каналы потока жидкости, причем каналы расположены в пакете поочередно, чтобы обеспечить хороший термический контакт между потоками в них, и устройство, в котором продукт синтеза Фишера-Тропша
10 разделяют конденсацией на жидкую фазу и остаточный газ, и генератор, питаемый по меньшей мере частью остаточного газа для генерирования электрической энергии для обеспечения реакторов.

8. Устройство по п.7, где каждый проточный канал, в котором происходит реакция, содержит каталитическую структуру на металлической подложке, причем эта
15 каталитическая структура является удаляемой.

20

25

30

35

40

45

50