

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036747

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.16

(21) Номер заявки
201691756

(22) Дата подачи заявки
2015.02.26

(51) Int. Cl. C01B 3/38 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

(31) PA201470095

(32) 2014.02.28

(33) DK

(43) 2017.02.28

(86) PCT/EP2015/053968

(87) WO 2015/128395 2015.09.03

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Дибкьер Иб, Аасберг-Петерсен Ким
(DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) EP-A1-1403216
US-A-2004182002
US-A-5122299
EP-A2-0983963
WO-A1-2013033812
GB-A-2407819

(57) Изобретение относится к способу получения жидких углеводородов путем синтеза Фишера-Тропша, в котором секция риформинга установки содержит технологическую линию, включающую автотермический риформинг или частичное каталитическое окисление, и отдельную технологическую линию, включающую паровой риформинг метана.

036747 B1

036747 B1

036747

B1

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа, используемого для получения жидких углеводородов, в частности дизельного топлива путем синтеза Фишера-Тропша. Изобретение относится, в частности, к способу получения жидких углеводородов, при котором часть углеводородного сырья проходит через первую технологическую линию риформинга, включающую автотермический риформинг (АТР), в то время как оставшаяся часть углеводородного сырья проходит через вторую технологическую линию риформинга, включающую паровой риформинг метана. Остаточный газ со стадии синтеза Фишера-Тропша, расположенной далее по ходу процесса, подают обратно (рециркулируют) в секцию риформинга, в частности в первую технологическую линию риформинга.

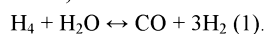
Предпосылки к созданию изобретения

Обычная установка для получения синтетических углеводородов, таких как дизельное топливо, путем синтеза Фишера-Тропша состоит из следующих основных технологических блоков: (а) блок воздушной сепарации; (b) блок получения синтез-газа путем автотермического риформинга (АТР); (с) блок синтеза Фишера-Тропша с получением неочищенного продукта в виде твердых и жидких углеводородов; (d) блок обогащения, включающий стадию гидрокрекинга и другие стадии очистки. В частности, обычные установки включают секцию риформинга для получения синтез-газа, расположенную далее по ходу процесса секцию синтеза Фишера-Тропша (ФТ) и секцию обогащения. В секции риформинга углеводородное сырье, как правило, природный газ, обычно подвергают предварительному риформингу, смешивают с частью сбросного газа (остаточного газа) из расположенной далее по ходу процесса секции синтеза ФТ и затем пропускают через автотермический риформер (АТР) для получения синтез-газа. В АТР также добавляют кислородсодержащий поток. Синтез-газ охлаждают, конденсат удаляют и дегидратированный таким образом синтез-газ подвергают конверсии с получением синтетических углеводородов путем синтеза Фишера-Тропша. В секции синтеза ФТ водород и монооксид углерода вступают в реакцию с получением ряда углеводородов (включая метан, легкие и тяжелые парафины и олефины) и воду, а также различные побочные продукты, например в виде кислородсодержащих соединений. Также выделяется сбросный газ.

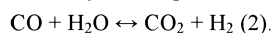
Такой сбросный газ со стадии синтеза ФТ зачастую присутствует в виде так называемого остаточного газа, содержащего непрореагировавший водород и монооксид углерода, а также легкие углеводороды (как правило, с пятью или менее атомами углерода), включая олефины. Зачастую остаточный газ также содержит диоксид углерода и другие, как правило, инертные соединения, такие как азот и аргон. Синтетические углеводороды могут дополнительно обогащаться, в результате чего, как правило, получают конечные продукты, такие как дизельное топливо, бензиновая фракция и СНГ. СНГ представляет собой смесь углеводородов, состоящую в основном из пропана и бутана(ов).

Вышеописанная конструкция типична для установок, в которых главным целевым продуктом является дизельное топливо и в которых синтез углеводородов осуществляют с использованием так называемого низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша с катализатором на основе кобальта. Тем не менее, подобная конструкция может использоваться в некоторых случаях, когда главным конечным продуктом являются другие синтетические углеводороды и/или при использовании других типов катализаторов синтеза ФТ или технологий.

Альтернативой автотермическому риформингу является получение синтез-газа с использованием парового риформинга без кислорода. Паровой риформинг углеводородов осуществляют в соответствии со следующей основной реакцией (для метана):



Подобные реакции осуществляют для других углеводородов. Как правило, на катализаторах для парового риформинга осуществляют также следующие реакции:



Паровой риформинг является в высокой степени эндотермическим процессом, и для него требуются температуры, как правило, более 800°C на выходе из реактора для достижения приемлемой степени конверсии метана в исходном потоке.

Основными конечными продуктами синтеза Фишера-Тропша, помимо прочего, являются дизельное топливо и бензиновая фракция. Стоимость бензиновой фракции ниже стоимости дизельного топлива. Таким образом, известны способы, при которых происходит рециркуляция бензиновой фракции в секцию риформинга установки. В документе WO-A-2013/033812 описан способ (фиг. 5 в настоящем документе), в котором углеводородное сырье в виде потока природного газа после десульфуризации и предварительного риформинга разделяют на два потока, подаваемых в две технологические линии риформинга. Одна технологическая линия риформинга проходит через паровой риформер метана (ПРМ), а другая - через автотермический риформер (АТР). Газы, подвергнутые таким образом риформингу, объединяют в единый поток синтез-газа и затем преобразовывают в дизельное топливо и бензиновую фракцию путем синтеза Фишера-Тропша. Бензиновую фракцию, а также часть остаточного газа, полученного в ходе синтеза, рециркулируют в секцию риформинга. В указанном документе ничего не сказано о том, какое количество водорода и монооксида углерода объединенного синтез-газа производится в результате

ПРМ. Кроме того, рециркуляция бензиновой фракции может потребовать более высокого молярного отношения пар/углерод для того, чтобы избежать нагарообразования в реакторе предварительного риформинга или в установке парового риформинга и/или сажеобразования в АТР. При использовании высоких молярных отношений возрастают капитальные расходы на установку, так как в этом случае в способе необходимо использование большего количества воды.

Аналогичным образом, в документе WO-A-2006/117499 (в частности, в соответствии с фиг. 3 в настоящем документе) также описан способ, в котором газ, прошедший предварительный риформинг, разделяют на два потока. Одна линия проходит через АТР, а вторая параллельная линия - через ПРМ. Газы, прошедшие риформинг, из обеих линий объединяют и используют во множестве дальнейших способов, таких как синтез метанола, аммиака и синтез Фишера-Тропша. Остаточный газ со стадии синтеза Фишера-Тропша подают обратно (рециркулируют) в АТР, но не на стадию ПРМ. В документе описано, что поток рециркуляции остаточного газа регулируют для соответствия требованиям дальнейших способов. В указанном документе также ничего не сказано о том, какое количество водорода и монооксида углерода объединенного синтез-газа производится в результате ПРМ.

В установке для получения метанола необходимый стехиометрический состав синтез-газа, подаваемого в секцию синтеза метанола, зачастую выражается так называемым модулем М, где $M = (X(H_2) - X(CO_2)) / (X(CO) + X(CO_2))$; X означает молярную долю соответствующего компонента.

Оптимальное значение М зачастую определяется как равное 2 или незначительно больше, т.е. 2,0-2,10.

Отдельный блок АТР (в некоторых случаях с расположенным ранее адиабатическим реактором предварительного риформинга) производит синтез-газ с М-значением, как правило, в диапазоне 1,8-1,9, в зависимости от условий функционирования и состава сырья. Для достижения лучшего модуля могут использоваться различные способы. Такие способы включают рециркуляцию или ввод водорода и удаление диоксида углерода. В патентной литературе, например в WO-A-2013/013895, были описаны способы, включающие использование параллельной линии ПРМ, для достижения необходимого значения М, составляющего приблизительно 2. Реактор ПРМ производит газ, где значение М выше 2. Таким образом, известны способы регулирования с использованием синтез-газа, полученного в линии АТР, и синтез-газа, полученного в линии ПРМ, такого отношения в конечном синтез-газе, который получают путем смешивания потоков из двух линий и который должен подаваться в установку синтеза метанола, для достижения необходимого значения М, которое составляет приблизительно 2.

Аналогичный способ описан в документе US-A-2007/004809. Опять же, в указанном документе ничего не сказано о том, какое количество водорода и монооксида углерода объединенного синтез-газа производится в результате ПРМ.

Обычная установка, которую в настоящее время используют для производства дизельного топлива путем синтеза Фишера-Тропша, включает одну линию, по которой газ, прошедший предварительный риформинг, подают через АТР с остаточным газом синтеза Фишера-Тропша и кислородсодержащим газом. Количество остаточного газа регулируют для получения синтез-газа с необходимым молярным отношением H_2/CO , которое, как правило, составляет приблизительно 2. При использовании этого способа регулирования отношения H_2 и CO значительная часть общего количества остаточного газа может не рециркулироваться, так как это приведет к получению синтез-газа со слишком низким отношением H_2 к CO . Нерециркулируемая часть остаточного газа может использоваться в качестве топлива для технологических нагревательных устройств и других целей в способе. В случае если присутствует избыточное количество остаточного газа, превышающее необходимое количество для использования для таких целей, это означает снижение общей эффективности.

Хорошо известно, что использование ПРМ вместо АТР в процессе Фишера-Тропша приводит к более низкой общей эффективности установки. Помимо прочего, это происходит из-за необходимости обеспечивать подачу внешнего тепла для ПРМ и из-за того, что АТР производит синтез-газ, более пригодный для стадии синтеза Фишера-Тропша, чем ПРМ. Например, для установок синтеза Фишера-Тропша синтез Фишера-Тропша преимущественно осуществляют при низкой концентрации инертных компонентов. В частности, для низкотемпературных установок с катализатором на основе кобальта, все компоненты, за исключением монооксида углерода и водорода, могут считаться инертными. ПРМ производит газ со значительно более высоким содержанием инертных компонентов, чем АТР. Таким образом, для установок ФТ необходимый стехиометрический состав синтез-газа должен иметь не только молярное отношение H_2/CO приблизительно равное 2, но также низкий уровень инертных компонентов. Инертные компоненты включают, например, азот, аргон, метан, а также зачастую диоксид углерода.

Известно, что блок некаталитического частичного окисления (НЧО) может функционировать параллельно с ПРМ. Это, однако, является желательным, так как блок НЧО производит газ с молярным отношением H_2/CO менее 2, в то время как реактор ПРМ производит газ с молярным отношением H_2/CO значительно выше 2, в большинстве случаев - выше 3. Таким образом, можно эффективно объединить газы для получения синтез-газа с необходимым молярным отношением H_2/CO равным 2, для использования далее в синтезе Фишера-Тропша.

Целью настоящего изобретения является предоставление способа получения синтез-газа в установке для производства дизельного топлива или других синтетических углеводородов с повышенной эффективностью установки.

Целью настоящего изобретения является также предоставление способа получения синтез-газа в установке для производства дизельного топлива или других синтетических углеводородов с повышенной эффективностью установки, чтобы одновременно обеспечивалась возможность функционирования при низких отношениях пар/углерод в АТР или на стадиях предварительного риформинга.

Эти, а также другие цели решаются настоящим изобретением в соответствии с прилагаемой формулой изобретения:

Краткое изложение сущности изобретения

В соответствии с настоящим изобретением автотермический риформинг и ПРМ осуществляют параллельно при специфических условиях. Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа, используемого в качестве сырья для конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды путем синтеза Фишера-Тропша, включающему следующие этапы:

(а) подача первого углеводородного сырья, остаточного газа со стадии синтеза Фишера-Тропша (ФТ), и окислительного газа на стадию автотермического риформинга (АТР) или частичного каталитического окисления (ЧКО) с образованием неочищенного синтез-газа;

(b) прохождение вторым углеводородным сырьем стадии первичного риформинга в виде парового риформинга метана (ПРМ) с образованием газа, прошедшего первичный риформинг;

(с) объединение части или всего количества газа, прошедшего первичный риформинг, полученного на этапе (b), с неочищенным синтез-газом, полученным на этапе (а), с образованием синтез-газа, при этом на этапе (с) отношение ($R_{\text{ПРМ}}$), которое определяется как объемный расход монооксида углерода и водорода в газе, прошедшем первичный риформинг, объединенном с указанным неочищенным синтез-газом, к объемному расходу водорода и монооксида углерода в синтез-газе, находится в диапазоне 1-20%.

Параллельное использование АТР и ПРМ для получения синтез-газа в установке синтеза Фишера-Тропша (ФТ) при специфических технологических условиях, описанных выше, представляется нелогичным по меньшей мере по двум причинам:

1) АТР (без рециркуляции остаточного газа из блока синтеза ФТ) производит синтез-газ с отношением H_2/CO (молярным отношением H_2/CO), как правило, в диапазоне 2,2-2,3 или выше при использовании в качестве исходного сырья природного газа и других подобных видов сырья. Фактическое значение отношения H_2/CO зависит от состава исходного сырья и выбранных условий функционирования, включая молярное отношение пар/углерод. Рециркуляция остаточного газа (содержащего инертные компоненты) из блока синтеза ФТ необходима для снижения отношения H_2/CO до необходимого значения, приблизительно равного 2. Реактор ПРМ производит газ с еще большим отношением H_2/CO , значительно выше 2, в большинстве случаев - выше 3. Другими словами, использование ПРМ параллельно с АТР в установке синтеза ФТ повысит отношение H_2/CO (без рециркуляции остаточного газа из блока синтеза ФТ) по сравнению с отдельным АТР. Использование ПРМ параллельно с АТР приведет к тому, что будет получен синтез-газ с отношением H_2/CO значительно выше, чем необходимое отношение, приблизительно равное 2. Это означает, что необходима рециркуляция большего количества остаточного газа, содержащего инертные компоненты.

2) Хорошо известно, что использование ПРМ вместо АТР в процессе Фишера-Тропша приводит к более низкой общей эффективности установки. Помимо прочего, это происходит из-за необходимости обеспечивать подачу внешнего тепла для ПРМ и, как описывалось выше, из-за того, что АТР производит синтез-газ, более пригодный для стадии синтеза Фишера-Тропша, чем ПРМ в плане отношения H_2/CO . Кроме того, как указывалось выше, низкая концентрация инертных компонентов является преимущественной характеристикой. В частности, для низкотемпературных установок синтеза Фишера-Тропша с катализатором на основе кобальта все компоненты, за исключением монооксида углерода и водорода, могут считаться инертными. ПРМ производит газ с более высоким содержанием инертных компонентов, чем АТР.

Таким образом, было обнаружено, что при производстве части синтез-газа для синтеза ФТ с использованием ПРМ параллельно с АТР фактическая эффективность установки увеличивается. Ниже приводится объяснение этому.

Используется термин " $R_{\text{ПРМ}}$ ". $R_{\text{ПРМ}}$ означает количество водорода и монооксида углерода, которое производит линия ПРМ, деленное на общее количество монооксида углерода и водорода в синтез-газе, подаваемом в блок синтеза ФТ (на стадию синтеза ФТ). В частности, $R_{\text{ПРМ}}$ определяется как объемный расход монооксида углерода и водорода в газе, прошедшем первичный риформинг, который объединяют с указанным неочищенным синтез-газом, к объемному расходу водорода и монооксида углерода в синтез-газе. Общее количество водорода и монооксида углерода в синтез-газе, подаваемом в блок синтеза ФТ, представляет собой суммарное количество водорода и монооксида углерода, которые были произведены линией ПРМ, и водорода и монооксида углерода, которые были произведены линией АТР.

Термин "количество" в данном контексте означает объемный расход, например кмоль/ч. Эффективность установки неожиданно увеличивается, когда $R_{\text{ПРМ}}$ находится в специфическом диапазоне 1-20%, предпочтительно 3-15%, более предпочтительно 5-10% или 3-8%. Вне этого диапазона, в частности при значении более 20%, наблюдается ожидаемое снижение эффективности установки вместе с увеличением доли линии ПРМ.

При использовании по тексту настоящего документа термин "эффективность установки" означает: отношение "углерод в продукте ФТ /углерод в углеводородном сырье". Углерод в продукте ФТ - это углерод в полученном дизельном топливе, бензиновой фракции и СНГ. Углерод в углеводородном сырье - это углерод в углеводородах в углеводородном сырье, который не включает CO или CO₂. Содержание углерода в остаточном газе не является частью формулы, приведенной выше. Углеводородное сырье означает первое и второе углеводородное сырье.

Термин "углеводородное сырье" означает поток, содержащий углеводороды, который используют в способе. В широком смысле углеводороды - это органические соединения, содержащие водород и углерод. Углеводороды могут представлять собой простые соединения, такие как, например, метан, CH₄, и могут содержать более сложные молекулы. Природный газ представляет собой обычное сырье, в котором основным компонентом является метан. Природный газ и десульфурированный природный газ являются примерами углеводородного сырья. Еще одним примером является смесь природного газа и СНГ.

В случае базового сценария на основании лишь АТР (весь синтез-газ получают в линии АТР; $R_{\text{ПРМ}}=0$) дает эффективность установки для такого базового сценария. В соответствии с настоящим изобретением параллельное использование ПРМ (увеличение $R_{\text{ПРМ}}$ до значения более 0) обеспечивает более высокую эффективность установки. Тем не менее, это справедливо лишь до определенного значения $R_{\text{ПРМ}}$. При увеличении $R_{\text{ПРМ}}$ выше этого определенного значения эффективность установки снизится.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения указанное первое углеводородное сырье и указанное второе углеводородное сырье выделяют из единого углеводородного сырья, причем перед таким выделением единое углеводородное сырье подвергают предварительному риформингу. Таким образом может быть уменьшено количество этапов способа, что снижает капитальные затраты.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, бензиновую фракцию, образованную или синтезированную на стадии синтеза ФТ, отделяют от остаточного газа до его добавления к первому углеводородному сырью или ко второму углеводородному сырью или к единому углеводородному сырью. Это обеспечивает возможность функционирования при более низких молярных отношениях пар/углерод в способе, в частности при функционировании с предварительным риформингом. Бензиновая фракция является тяжелым углеводородом, и как таковое ее присутствие потребует более высокого молярного отношения пар/углерод для того, чтобы избежать нагарообразования в реакторе предварительного риформинга или в установке парового риформинга и/или сажеобразования в АТР.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, каждый отдельный поток в виде потока первого углеводородного сырья или потока второго углеводородного сырья или обоих потоков подвергают предварительному риформингу перед прохождением стадии автотермического риформинга или стадии первичного риформинга. Это обеспечивает возможность осуществления предварительного риформинга при оптимизированных условиях, т.е. с наименьшим количеством необходимого пара.

Способ может дополнительно включать последовательные стадии, на которых газ, прошедший первичный риформинг, подвергают конверсии водяного газа, сепарации богатого водородом потока в сепарационном устройстве и смешиванию всего количества или части богатого водородом потока с синтез-газом, полученным на этапе (с). Водород используют для гидроочистки или гидрокрекинга продуктов из установки синтеза Фишера-Тропша.

Способ может дополнительно включать последовательные стадии, на которых газ, прошедший первичный риформинг, подвергают конверсии водяного газа, сепарации богатого водородом потока в сепарационном устройстве и смешиванию всего количества или части богатого водородом потока с синтез-газом, полученным на этапе (а). Полученный водород также может использоваться для гидроочистки или гидрокрекинга продуктов из установки синтеза Фишера-Тропша.

Способ может дополнительно включать удаление диоксида углерода из газа, риформинг, полученного на этапе (b). Предпочтительно содержание диоксида углерода в газе, прошедшем первичный риформинг, снижается до 5 об.% или менее, например 1 об.% или менее.

Соответственно, газ, прошедший первичный риформинг, который объединяют с указанным неочищенным синтез-газом, может также быть в форме газа, из которого удалялся диоксид углерода, или который был подвергнут конверсии водяного газа, в некоторых случаях вместе с сепарацией водорода, или для которого осуществлялась комбинация этих способов.

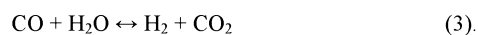
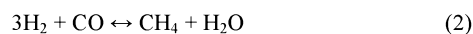
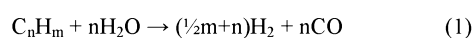
Сепарационное устройство выбирают из установок короткоцикловой адсорбции (УКЦА), криогенного адсорбера и мембранного адсорбера, предпочтительно УКЦА.

"Богатый водородом поток" означает поток, содержащий более 75 об.% водорода или более 90 об.% водорода, предпочтительно более 95 об.% водорода или наиболее предпочтительно более 99 об.% водорода.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, синтез-газ, полученный на этапе (с), имеет молярное отношение водорода к монооксиду углерода в диапазоне 1,7-2,3, предпочтительно 1,8-2,2.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, часть остаточного газа со стадии синтеза Фишера-Тропша добавляют ко второму углеводородному сырью, полученному на этапе (b).

Первый или второй поток углеводородного сырья или единый поток углеводородного сырья до разделения в соответствии с описанием выше могут подвергать стадии предварительного риформинга, предпочтительно, адиабатического предварительного риформинга до подачи на стадию риформинга в линии АТР или линии ПРМ далее по ходу процесса. В риформере для адиабатического предварительного риформинга происходит конверсия большей части или всего количества высших углеводородов (углеводородных соединений с 2 и более атомами углерода в молекуле) в соответствии со следующими реакциями:



Реакции (2) и (3), как правило, на выходе из риформера для предварительного риформинга близки к равновесию.

Предпочтительно стадию предварительного риформинга осуществляют адиабатически в неподвижном слое никелевого катализатора.

Таким образом, адиабатический предварительный риформер предпочтительно содержит неподвижный слой катализатора, в котором активным компонентом является никель на соответствующем носителе, таком, например, как MgO/Al₂O₃ или Mg-Al-шпинель.

Термин "остаточный газ" при использовании по тексту настоящего документа означает сбросный газ, полученный в установке синтеза Фишера-Тропша, содержащий:

5-35 об.% монооксида углерода (CO),

5-35 об.% водорода (H₂),

5-35 об.% диоксида углерода (CO₂),

более 2 об.% метана (CH₄).

Во многих случаях остаточный газ также содержит высшие углеводороды, включая олефины, а также аргон и азот.

При использовании по тексту настоящего документа термин "линия АТР" означает технологическую линию, в которой осуществляют автотермический риформинг, т.е. этап (а), и может дополнительно включать осуществление теплообменного риформинга (ТОР) как последовательно, так и параллельно с автотермическим риформингом. Соответственно, в еще одном варианте осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, на этапе (а) автотермический риформинг (АТР) осуществляют в комбинации с теплообменным риформингом (ТОР), которые выполняют последовательно или параллельно.

В случае, когда используют теплообменный риформер, все количество или часть газа, выходящего из АТР, используют для того, чтобы частично или полностью обеспечить теплом эндотермический паровой риформинг, осуществляемый в теплообменном риформере.

Последовательное осуществление теплообменного риформинга означает следующую конфигурацию: часть или все количество первого углеводородного сырья подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана (например, в соответствии с реакцией (1)). Выходящий газ из теплообменного риформера подают в АТР. Все количество или часть газа, выходящего из АТР, подают к теплообменному риформеру и обеспечивают теплом реакцию парового риформинга путем непрямого теплообмена.

Параллельное осуществление теплообменного риформинга означает следующую конфигурацию: часть первого углеводородного сырья подают в АТР. Оставшееся количество первого углеводородного сырья, при необходимости, смешивают с паром и подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана (например, в соответствии с реакцией (1)). Газ, выходящий из теплообменного риформера, смешивают со всем количеством или частью газа, выходящего из АТР, и подают к другой стороне теплообменного риформера для того, чтобы обеспечить теплом паровой риформинг путем непрямого теплообмена.

В еще одном варианте осуществления изобретения все количество или часть газа, выходящего из АТР, обеспечивает теплом теплообменный риформер до смешивания с газом, выходящим из теплообменного риформера.

При использовании по тексту настоящего документа термин "неочищенный синтез-газ" означает синтез-газ, полученный непосредственно в результате АТР или комбинации АТР и ТОР.

В тексте описания изобретения подразумевается, что вместо автотермического риформинга (АТР) может использоваться частичное каталитическое окисление (ЧКО).

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с вариантами осуществления второго аспекта настоящего изобретения, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, этап (а) включает лишь осуществление стадии автотермического риформинга, в то время как стадию первичного риформинга на этапе (b) осуществляют лишь в виде парового риформинга метана (ПРМ).

При использовании по тексту настоящего документа термин "стадия автотермического риформинга (АТР)" означает одну или несколько стадий автотермического риформинга.

Автотермический риформинг много раз описан и известен специалистам. Как правило, автотермический риформер включает горелку, камеру сгорания и неподвижный слой катализатора, которые расположены в огнеупорном корпусе высокого давления. Автотермический риформинг описан, например, в части 4 "Studies in Surface Science and Catalysis", номер 152 (2004), под ред. А. Штейнберга и М. Драя (Andre Steynberg and Mark Dry).

В АТР добавляют окислительный газ, а в некоторых случаях добавляют пар. Синтез-газ ("синтетический газ"), именуемый в настоящем документе "неочищенный синтез-газ" образуется путем комбинации частичного окисления и парового риформинга в автотермическом риформере.

Термин "окислительный газ" означает поток, содержащий кислород, предпочтительно более 75 об.% кислорода, более предпочтительно более 85 об.% кислорода, наиболее предпочтительно более 95% кислорода. Примерами окислительного газа являются кислород, смесь кислорода и пара, смеси кислорода, пара и аргона и воздух, обогащенный кислородом.

Температура синтез-газа, выходящего из АТР, находится в диапазоне 900-1100°C или 950-1100°C, как правило, в диапазоне 1000-1075°C. Горячий выходящий синтез-газ из автотермического риформера содержит монооксид углерода, водород, диоксид углерода, пар, остаточный метан, а также различные другие компоненты, включая азот и аргон.

При использовании по тексту настоящего документа термин "линия ПРМ" означает технологическую линию, в которой получают газ, прошедший первичный риформинг, т.е. этап (b), и может дополнительно включать использование других типов первичного риформинга, таких как конвекционный риформинг, включая теплообменный риформинг. В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения этап (b) включает также риформинг, в котором объединяют использование радиационного и конвективного теплообмена, т.е. использование радиационно-конвекционного риформера, например, байонетного риформера Топсе (TBR).

В реакторе парового риформинга метана (ПРМ), который также известен как трубчатый риформер, несколько труб, заполненных катализатором, находятся в печи. Тепло для реакции парового риформинга обеспечивается горелками, расположенными внутри печи, например, на стенках печи. Большая часть или все количество тепла, передаваемое трубам, заполненным катализатором, передается в результате радиационного теплообмена. Выходная температура газа, покидающего трубы, заполненные катализатором, составляет более 800°C, зачастую более 850°C, например более 900°C.

Радиационно-конвекционный риформер, например TBR, объединяет радиационный и конвективный теплообмен в одном риформере. В TBR трубы байонетного риформера размещаются в корпусе печи, нагреваемой излучением горелок в стенках. Часть тепла, необходимого для реакции парового риформинга, обеспечивается путем косвенного теплообмена с использованием газа, прошедшего риформинг, который поступает через байонетные трубы в соответствии с описанием выше для конвекционного риформера.

ПРМ может комбинироваться с реактором теплообменного риформинга (ТОР), расположенным последовательно или параллельно.

В случае, когда используют теплообменный риформер, все количество или часть газа, выходящего из реактора парового риформинга метана (ПРМ), используют для того, чтобы частично или полностью обеспечить теплом эндотермический паровой риформинг, осуществляющийся в теплообменном риформере.

Последовательное осуществление теплообменного риформинга означает следующую конфигурацию: часть или все количество второй смеси углеводородного сырья подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана (например, в соответствии с реакцией (1)). Выходящий газ из теплообменного риформера подают в реактор парового риформинга метана. Все количество или часть газа, выходящего из реактора парового риформинга метана, подают к теплообменному риформеру и обеспечивают теплом реакцию парового риформинга путем непрямого теплообмена.

Параллельное осуществление теплообменного риформинга означает следующую конфигурацию: часть второго углеводородного сырья подают в реактор парового риформинга метана. Оставшееся количество первого углеводородного сырья, при необходимости, смешивают с паром и подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана (например, в соответствии с реакцией (1)). Газ, выходящий из теплообменного риформера, смешивают со всем количеством или частью газа, выходящего из реактора парового риформинга метана, и подают к другой стороне теплообменного риформера для того, чтобы обеспечить теплом паровой риформинг путем непрямого теплообмена.

В соответствии с еще одним параллельным вариантом осуществления изобретения газ, выходящий из теплообменного риформера, т.е. технологический газ, прошедший риформинг, смешивают с газом, выходящим из реактора парового риформинга метана, после того, как тот обеспечил теплом теплообменный риформер.

В соответствии с настоящим изобретением в линии ПРМ была получена часть монооксида углерода и водорода в диапазоне 1-20% об. Это количество в каждом случае определяется таким образом, чтобы отношение между H_2 и CO в смешанном, конечном синтез-газе имело необходимое значение приблизительно в диапазоне 1,7-2,3, предпочтительно в диапазоне 1,8-2,2.

В указанном диапазоне отношений, несмотря на "добавление" линии ПРМ к имеющейся линии АТР, что на первый взгляд должно привести к снижению эффективности установки, на практике эффективность неожиданно повышается по сравнению со схемой, в которой синтез-газ получают исключительно с использованием АТР. Как уже упоминалось, известно, что получение синтез-газа с использованием АТР приводит к более высокой общей эффективности установки, чем получение синтез-газа с использованием ПРМ. Другими словами, ожидалось, что произойдет снижение эффективности при увеличении доли монооксида углерода и водорода, полученной в ПРМ, от 0% (все количество H_2 плюс CO , полученные в линии АТР, в соответствии с обычной конфигурацией действующих установок) до 100% (все количество H_2 плюс CO , полученные в ПРМ). Тем не менее, авторами изобретения наблюдалось неожиданное увеличение эффективности в этом конкретном диапазоне 1-20% монооксида углерода и водорода, которые производятся в ПРМ.

При использовании по тексту настоящего документа термин "газ, прошедший первичный риформинг" означает синтез-газ, полученный непосредственно в реакторе ПРМ или комбинации ПРМ и ТОР, и в некоторых случаях также в радиационно-конвекционном риформере, например ТВР.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения газ, прошедший первичный риформинг, и неочищенный синтез-газ охлаждают перед объединением на этапе (с) с образованием синтез-газа. В еще одном варианте осуществления изобретения газ, прошедший первичный риформинг, и неочищенный синтез-газ охлаждают по отдельности до температуры менее (соответствующих) температур конденсации, и перед объединением на этапе (с) с образованием синтез-газа удаляют сконденсировавшуюся фазу, в основном воду. Это обеспечивает возможность отдельной оптимизации секции охлаждения и позволяет избежать смешивания потоков при высокой температуре, что, как правило, представляет собой значительную проблему в рамках технологической схемы.

При использовании по тексту настоящего документа термин "бензиновая фракция" или "поток бензиновой фракции" означает поток с углеводородами в диапазоне C_5 - C_{10} , предпочтительно парафины и олефины. В частности, бензиновая фракция содержит углеводороды в диапазоне C_5 - C_{10} , т.е. с $TНК=30^{\circ}C$, 50% $TК=115^{\circ}C$ и $TКК=160^{\circ}C$ в соответствии с характеристикой по ASTM D86.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, остаточный газ также добавляют на этапе (b). В частности, такой остаточный газ может также использоваться для нагревания, например, при предварительном нагреве сырья, испарении воды, при перегреве пара и в качестве топлива для ПРМ. Часть остаточного газа также может сжигаться в факеле.

В соответствии с еще одним частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, дальнейшую конверсию или удаление монооксида углерода в газе, прошедшем первичный риформинг, не осуществляют до того, как газ, прошедший первичный риформинг, объединяют с неочищенным синтез-газом на этапе (с). В соответствии с этим же вариантом осуществления изобретения дальнейшую конверсию или удаление монооксида углерода в неочищенном синтез-газе не осуществляют до того, как неочищенный синтез-газ объединяют с газом, прошедшим первичный риформинг.

В соответствии с еще одним частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, способ дополнительно перед этапами (a) или (b) включает стадию прохождения первым или вторым углеводородным сырьем стадии десульфуризации.

Настоящее изобретение включает: линию АТР (этап (a)), функционирующую при низких молярных отношениях технологический пар/углерод, П/У, и линию ПРМ (этап (b)) функционирующую при более высоких отношениях П/У. Соответственно, в еще одном варианте осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту

настоящего документа, отношение П/У на этапе (а) находится в диапазоне 0,4-1,0, предпочтительно 0,4-0,8, наиболее предпочтительно 0,4-0,7, в то время как отношение П/У на этапе (b) находится в диапазоне 1,5-4,0, предпочтительно 2,0-3,5, более предпочтительно 2,0-3,0. Молярное отношение пар-углерод, П/У (молярное отношение технологический пар/углерод) - это количество молей пара, разделенное на количество молей углеводородного углерода. Количество молей пара включает все количество пара, содержащееся в углеводородном сырье, непосредственно перед АТР или ПРМ (в соответствующих случаях), а также включает количество пара, добавляемого по отдельным потокам непосредственно в АТР. Углеводородный углерод означает углеводороды, присутствующие в сырье непосредственно перед АТР или ПРМ (в соответствующих случаях), а также включает углеводородный углерод из рециркулируемого остаточного газа.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, молярное отношение технологический пар/углерод на этапе (а) находится в диапазоне 0,3-0,7. Предпочтительно, общее молярное отношение пар/углерод на этапе (а) находится в диапазоне 0,3-0,7, а отношение $R_{ПРМ}$ составляет 3-10 или 3-8%. Более предпочтительно, общее молярное отношение пар/углерод на этапе (а) находится в диапазоне 0,4-0,6, а отношение $R_{ПРМ}$ составляет 3-7, например 3,5-7%. Наиболее высокие значения эффективности установки достигаются при вышеуказанных диапазонах.

Большую часть углеводородного сырья, например природный газ, подают в линию АТР вместе с таким количеством остаточного газа, что отношение H_2/CO в синтез-газе, полученном в этом блоке, имеет значение, ниже необходимого значения для синтеза ФТ, т.е. молярное отношение H_2/CO , составляющее, например, 1,9 или менее. Оставшуюся меньшую часть исходного потока природного газа подают в линию ПРМ, при необходимости, вместе с некоторым количеством остаточного газа со стадии синтеза ФТ. Рабочие условия в линии ПРМ, включая отношение П/У, подбирают таким образом, чтобы отношение H_2/CO в синтез-газе, полученном в этой линии, имело значение выше необходимого значения для синтеза ФТ. Количество природного газа, подаваемого в линию ПРМ, регулируют таким образом, чтобы отношение H_2/CO в конечном синтез-газе, полученном путем смешивания неочищенного синтез-газа из линии АТР и линии ПРМ, было равным отношению, необходимому для блока синтеза ФТ, которое опять-таки, как правило, составляет приблизительно 2.

Рециркуляция остаточного газа, однако, также нежелательна, так как она приводит к переносу инертных компонентов, таких как метан, диоксид углерода и азот, количество которых в способе может накапливаться. Таким образом, остаточный газ, не используемый в качестве исходного сырья, используют в качестве топлива для блоков риформера линии ПРМ, в частности блока ПРМ, и, при необходимости, для огневых нагревательных устройств в линии АТР и/или для нагревательных устройств вне блока синтез-газа и/или в качестве источника для генерации энергии для работы компрессоров и установки производства кислорода.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, способ дополнительно включает конверсию синтез-газа в жидкие углеводороды, такие как дизельное топливо, путем синтеза Фишера-Тропша.

Краткое описание фигур

Далее изобретение поясняется в сочетании с прилагаемыми фигурами, где
на фиг. 1 показана схема, обеспечивающая неожиданное повышение эффективности установки;
на фиг. 2 показан общий вариант осуществления изобретения, где используют рециркуляцию остаточного газа в линии АТР;
на фиг. 3 показан частный вариант осуществления изобретения, где первый и второй потоки углеводородного сырья выделяются из единого потока углеводородного сырья, который подвергают предварительному риформингу.

Подробное описание фигур

Фиг. 1 иллюстрирует эффективность установки как функцию $R_{ПРМ}$. При увеличении значения $R_{ПРМ}$ более нуля эффективность установки также увеличивается. Эффективность установки продолжает увеличиваться при увеличении значений $R_{ПРМ}$ до определенного значения (которое называется $R_{ПРМ, макс} = R_{макс}$) с соответствующей максимальной эффективностью, $Эфф_{макс}$. При увеличении значения $R_{ПРМ}$ более $R_{макс}$, эффективность установки снижается до значений менее $Эфф_{макс}$. При $R_{ПРМ} = 1$, что соответствует случаю получения синтез-газа исключительно в линии ПРМ, эффективность установки меньше, чем при базовом сценарии с получением синтез-газа исключительно в линии АТР.

На фиг. 2 первое углеводородное сырье 1 смешивают с остаточным газом 2 со стадии синтеза ФТ с получением смеси 3. Смесь 3 подается в АТР 5 и вступает в реакцию с кислородом 4 с получением неочищенного синтез-газа 6, находящегося в АТР. Параллельно с группой агрегатов АТР второе углеводородное сырье 7 подается в реактор ПРМ 8 и вступает в реакцию с газом, прошедшим первичный риформинг 9. Потоки 6 и 9 смешивают с получением синтез-газа 10, который подают на стадию синтеза ФТ.

На фиг. 3 показано, как углеводородное сырье 1 смешивают с паром 2 с получением потока 3 перед подачей в реактор предварительного риформинга 4. Газ 5, прошедший предварительный риформинг,

разделяют на первое углеводородное сырье 6 и второе углеводородное сырье 12. Первое углеводородное сырье 6 смешивают с остаточным газом 7 со стадии синтеза ФТ с получением смеси 8 перед подачей в АТР 10. В АТР 10 смесь 8 вступает в реакцию с добавленным кислородом 9 с получением неочищенного синтез-газа 11. Второе углеводородное сырье 12 подается в ПРМ 13 и вступает в реакцию с газом 14, прошедшим первичный риформинг. Неочищенный синтез-газ 11 смешивают с газом 14, прошедшим первичный риформинг, с получением синтез-газа 15, который подают на стадию синтеза ФТ.

Пример.

Были произведены расчеты для моделирования работы полной установки GTL (технология "газ-в-жидкость"), включая производство синтез-газа в соответствии с изобретением и синтез Фишера-Тропша (ФТ) в охлаждаемом реакторе согласно технологической схеме, описанной Landoli и Kjelstrup (Energy & Fuels 2007, 21, 2317-2324). Расчетная модель включает рециркуляцию непрореагировавшего синтез-газа (остаточного газа) в реактор ФТ в качестве внутреннего потока рециркуляции и в секцию получения синтез-газа в качестве внешнего потока рециркуляции. Реактор ФТ выполнен в виде расположенных последовательно трех конвертеров. С помощью первого конвертера осуществляют конверсию синтез-газа в продукт, содержащий неразветвленные насыщенные углеводороды, при этом было принято распределение Андерсона-Шульца-Флори с альфа-значением (вероятность скорости роста цепи), равным 0,94. Принимаются в расчет углеводороды с количеством атомов углерода до 52. Во втором конвертере происходит конверсия части насыщенных углеводородов в олефины, а в третьем конвертере происходит конверсия части олефинов в оксигенаты. Степени конверсии в олефины и оксигенаты регулируются до приблизительного соответствия составам, приведенным в литературе, находящейся в открытом доступе, например, Диетер Лекель, "Обогащение продуктов синтеза Фишера-Тропша для получения дизельного топлива", форум компании Хальдор Топсе по катализу, Мункерупгаард, 19-20 августа 2010 г. Однократная конверсия H_2 в реакторе ФТ указывается приблизительно равной 60%, и внутренний поток рециркуляции остаточного газа регулируют для достижения общей конверсии H_2 в петле синтеза ФТ равной 90%. Внешний поток рециркуляции регулируют таким образом, чтобы получить требуемое молярное отношение H_2/CO в синтез-газе, которое составляет 2,0. Избыточное количество остаточного газа используют в качестве топлива для горелок в ПРМ и в огневых нагревательных устройствах, с помощью которых осуществляют нагрев технологических потоков в АТР до необходимых температур и перегрев пара из котлов-утилизаторов избыточного тепла, расположенных после АТР и ПРМ. После этого оставшееся количество остаточного газа сжигают в факеле. Все компоненты более чем с 2 атомами углерода считаются продуктами (твердые углеводороды, дизель, бензиновая фракция и СНГ), а эффективность их регенерирования принимается равной 100%.

В соответствии с определением в настоящем изобретении эффективность установки рассчитывается как количество углерода в продукте ФТ, деленное на количество углерода в углеводородном сырье. Углеводородное сырье представляет собой природный газ. Природный газ, потребляемый установкой в качестве топлива, не включается.

Принимается, что перегретый пар из котлов-утилизаторов избыточного тепла, расположенных после АТР и ПРМ, и насыщенный пар из реактора ФТ расширяются для выработки энергии (после отвода пара, необходимого для способа) с обычными значениями эффективности. Потребление энергии для способа, в том числе энергии, необходимой для производства кислорода для АТР в воздухоразделительной установке (ВРУ), включается в расчет импорта/экспорта энергии. Во всех примерах сценариев, приведенных ниже, количество произведенной энергии превышает количество энергии, потребленной в способе. Считается, что избыточная энергия равна нулю.

Для АТР принимаются следующие условия: молярное отношение технологический пар/углерод (П/У) равно 0,40 или 0,60, а выходная температура - 1025°C. ПРМ в параллельной линии функционирует при отношении П/У, равном 3,0 и выходной температуре 870°C. Исходным сырьем для ПРМ является природный газ. Перед тем как два потока смешивают и используют в качестве исходного потока для блока синтеза ФТ, газообразный продукт из АТР и ПРМ охлаждают и осуществляют сепарацию конденсата. Перед объединением с выходящим газом из АТР из газообразного продукта из линии ПРМ осуществляют удаление диоксида углерода. Давление в каждой из двух линий получения синтез-газа регулируют для достижения на входе в реактор синтеза ФТ давления, равного 30 бар и. д.

Общее значение пар/углерод в линии АТР составляет 0,60:

$(R_{\text{ПРМ}} \%, \text{эффективность установки } \%) = (0, 76.75), (3.49, 78.81), (6.23, 78.79), (11.43, 78.72), (15.62, 78.56).$

Общее значение пар/углерод в линии АТР составляет 0,40:

$(R_{\text{ПРМ}} \%, \text{эффективность установки } \%) = (0, 74.28), (6.82, 79.70), (10.17, 79.65), (13.34, 79.32), (14.76, 79.23).$

Наблюдается, что для обоих значений общего отношения пар/углерод эффективность установки значительно увеличивается при использовании получения синтез-газа в линии ПРМ. При увеличении мощности линии ПРМ эффективность установки достигает максимального значения. Тем не менее, когда мощность линии ПРМ начинает превышать определенное значение, обеспечивающее максимальную эф-

фektivность, эффективность начинает постепенно снижаться. Такое поведение системы представляется неожиданным и нелогичным. Разницы в значениях эффективности установки чрезвычайно важны, в частности, при расчете объемов производства продукта порядка 10000 баррелей в день.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа, используемого в качестве сырья для конверсии синтез-газа в жидкие углеводороды путем синтеза Фишера-Тропша, включающий следующие этапы:

(а) подача первого углеводородного сырья, остаточного газа со стадии синтеза Фишера-Тропша (ФТ) и окислительного газа на стадию автотермического риформинга (АТР) или частичного каталитического окисления (ЧКО) с образованием неочищенного синтез-газа;

(b) прохождение вторым углеводородным сырьем стадии первичного риформинга в виде парового риформинга метана (ПРМ) с образованием газа, прошедшего первичный риформинг;

(с) объединение части или всего количества газа, прошедшего первичный риформинг, полученного на этапе (b), с неочищенным синтез-газом, полученным на этапе (а), с образованием синтез-газа, при этом на этапе (с) отношение ($R_{\text{ПРМ}}$), которое определяется как объемный расход монооксида углерода и водорода в газе, прошедшем первичный риформинг, объединенном с указанным неочищенным синтез-газом, к объемному расходу водорода и монооксида углерода в синтез-газе, находится в диапазоне 1-20%.

2. Способ по п.1, в котором указанное первое углеводородное сырье и указанное второе углеводородное сырье выделяют из единого углеводородного сырья, причем перед таким выделением единое углеводородное сырье подвергают предварительному риформингу.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что бензиновую фракцию, образованную или синтезированной на стадии синтеза ФТ, отделяют от остаточного газа до его добавления к первому углеводородному сырью, или ко второму углеводородному сырью, или к единому углеводородному сырью.

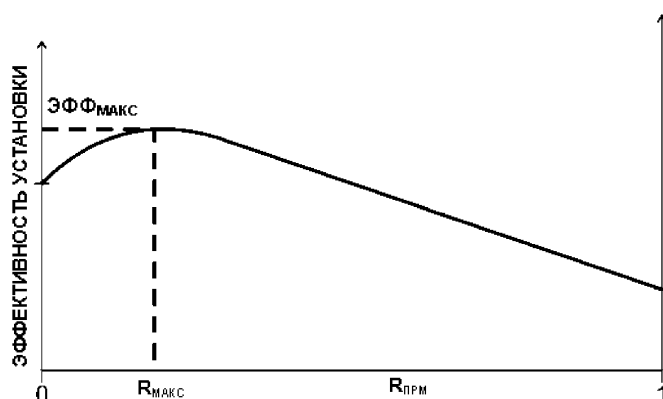
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что каждый отдельный поток в виде потока первого углеводородного сырья или потока второго углеводородного сырья, или обоих потоков подвергают предварительному риформингу перед прохождением стадии автотермического риформинга или стадии первичного риформинга.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что синтез-газ, полученный на этапе (с), имеет молярное отношение водорода к монооксиду углерода в диапазоне 1,7-2,3, предпочтительно 1,8-2,2.

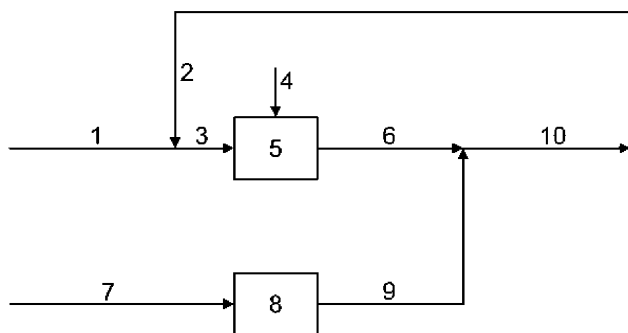
6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что на этапе (а) стадию автотермического риформинга (АТР) осуществляют в комбинации со стадией теплообменного риформинга (ТОР), которые выполняют последовательно или параллельно.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что способ дополнительно включает перед этапами (а) или (b) этап прохождения первым или вторым углеводородным сырьем стадии десульфуризации.

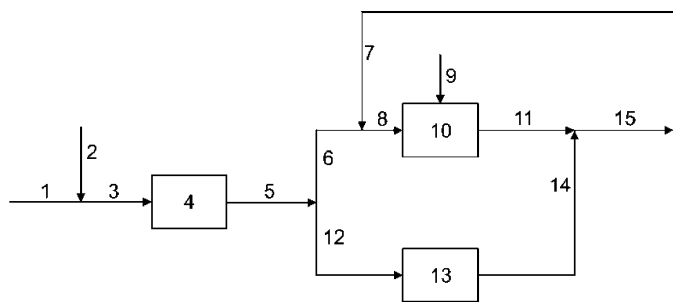
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что молярное отношение технологический пар/углерод (пар/углерод) на этапе (а) находится в диапазоне 0,4-1,0, в то время как молярное отношение технологический пар/углерод на этапе (b) находится в диапазоне 1,5-4,0.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

